

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными подтверждает правильность выдвинутого предположения о механизме образования ритмичных структур при высаживании полимеров из их концентрированных растворов.

### Выводы

При высаживании полиакрилнитрила и ароматического полисульфонамида из их концентрированных растворов получены ритмичные структуры, аналогичные кольцам Лизеганга. Выдвинутое предположение, что процесс высаживания полимеров из их концентрированных растворов подчиняется закономерностям кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
29 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kassenebek, Melliand Textilber., 39, 55, 1958.
2. A. Nakai, J. Soc. Tex. Cell. Ind., Japan, 15, 527, 1959.
3. А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, В. И. Клименков, И. Н. Коталина, Л. А. Серкова, Н. А. Дорофеев. Высокомолек. соед., А11, 141, 1969.
4. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 23, 156, 1949; П. Б. Афанасьев, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 25, 1273, 1281, 1951.
5. А. М. Щетинин, Г. И. Кудрявцев. Химич. волокна, 1968, № 1, 22.

УДК 541.64:678.742:542.65

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*B. П. Соломко, B. B. Нижник*

Ранее [1, 2] было показано, что введение наполнителей в кристаллизующиеся полимеры может приводить к изменению их температур кристаллизации и плавления, изменяя, таким образом, температурный интервал эксплуатации полимерной системы.

Весьма перспективным методом исследования кристаллизации и плавления наполненных полимеров, отличающимся высокой чувствительностью и быстротой определения, может стать метод ИК-спектроскопии, который ранее [3] был использован для оценки изменения степени упорядоченности структуры кристаллического полимера при введении различных наполнителей.

В данной работе объектом исследования был выбран изотактический полипропилен (ПП), ИК-спектры которого в чистом виде хорошо изучены [4]. Полимер имел следующие характеристики: атактичность — 3,8%, зольность — 0,1%, характеристическая вязкость в декалине при 135° — 2,95. В качестве наполнителей были взяты NaCl и бензоат натрия (БН) марки х. ч. Первый наполнитель был весьма удобен для построения модельной наполненной системы, в которой он при исследовании с призмами из NaCl и KBr не дает собственных полос поглощения. Поэтому все изменения, происходящие в спектре ПП при введении NaCl, не искажаются спектром наполнителя. БН использовался потому, что, как было показано в [5], он является добавкой, которая наиболее эффективно влияет на температуру кристаллизации ( $T_{cr}$ ) ПП, определяющуюся методом ДТА. Предварительными опытами методом поляризационной оптической микроскопии было установлено, что оба наполнителя являются

зародышами структурообразования в ПП, которые значительно измельчают его сферолитную структуру; причем эффективность БН в этом отношении выше. Снятие ИК-спектров проводили на спектрофотометрах UR-10 и ИКС-14. Образцы ненаполненного и наполненного ПП для ИК-спектроскопических и микроскопических исследований готовили в виде пленок толщиной 20 мк прессованием из расплава при 230°. Наполнители вводили в следующих количествах: NaCl от 0,1 до 40 и БН от 0,1 до 10 вес. %.

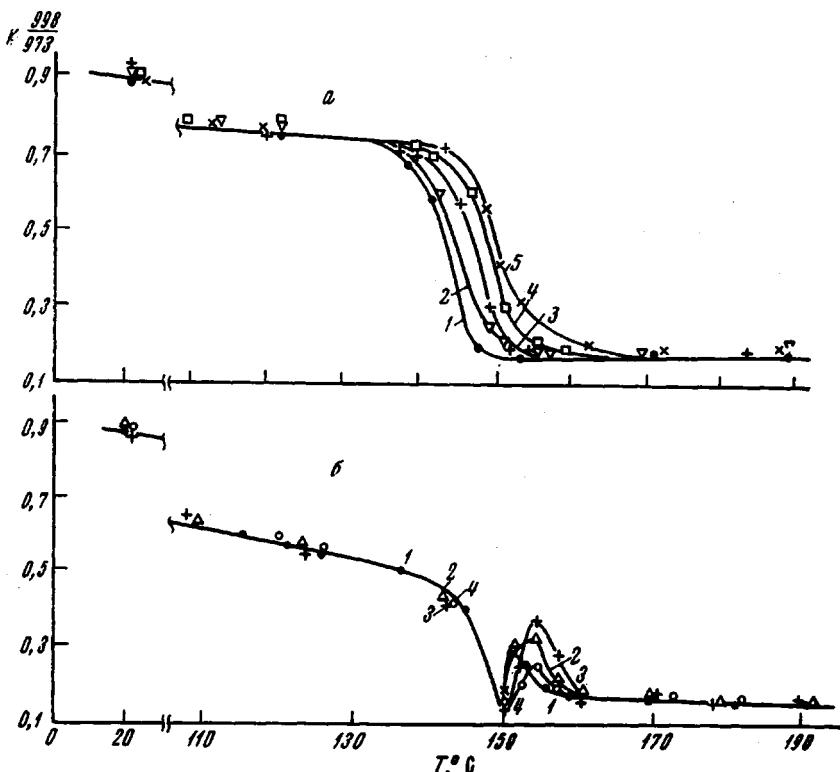


Рис. 1. Кривые температурной зависимости коэффициента оптической плотности, полученные при кристаллизации (а) и плавлении (б) чистого и наполненного ПП:

а: 1 — ненаполненный ПП; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 30; 5 — 40% NaCl; б: 1 — ненаполненный ПП; 2 — 0,5; 3 — 5 и 4 — 10% БН

Для снятия ИК-спектров при различных температурах была сконструирована специальная печь с терморегулирующим устройством. Температуру образца измеряли медь-константановой термопарой с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Образец помещали между пластинками из NaCl и вставляли в отверстие печи.

При исследовании кристаллизации образцы, помещенные в печь, нагревали до 190°, выдерживали в этих условиях 10 мин. и затем при охлаждении при разных температурах снимали ИК-спектры. При изучении плавления нагрев образца от 20 до 190° осуществляли со скоростью 4,8 град./мин. Для получения четкой зависимости спектров от температуры их снятие проводили через узкие температурные интервалы, которые в области плавления и кристаллизации составляли 2—3°. Из полученных спектров производили расчет коэффициента оптической плотности  $K$ , определяемого из соотношения оптических плотностей полос 998 и 973 см<sup>-1</sup>. Полоса 973 см<sup>-1</sup> была избрана в качестве стандартной, которая практически не изменяется при нагревании и охлаждении, а полоса 998 см<sup>-1</sup> в качестве структурочувствительной полосы, ответственной за кристаллическое состояние полимера [4], так как ее интенсивность постепенно уменьшается при нагреве и она почти исчезает при плавлении ПП. Оптическую плотность полос поглощения определяли методом базисной линии. Затем строили температурную зависимость значений  $K$  ( $K = f(t)$ ), полученных при охлаждении и нагревании образцов ПП.

На рис. 1, а приведены кривые  $K = f(t)$ , полученные для случая охлаждения пленок чистого и наполненного различными количествами NaCl ПП. Эти кривые имеют S-образный вид с резким возрастанием величины  $K$  в области кристаллизации. За  $T_{\text{кр}}$  принимали проекцию точек

пересечения на ось температур прямолинейных участков высокотемпературной и круто поднимающихся ветвей кривой  $K = f(t)$ . Введение наполнителя приводит к сдвигу этой кривой в высокотемпературную область и значит к повышению  $T_{kp}$  ПП. Это же наблюдается при введении БН. Однако его влияние на  $T_{kp}$  ПП при одинаковых с NaCl весовых концентрациях гораздо значительнее. На рис. 2 приведена зависимость  $T_{kp}$  ПП от содержания вводимых добавок. Наиболее резкое, особенно в случае БН, увеличение  $T_{kp}$  наблюдается при введении небольших количеств наполнителей, что согласуется с данными об их влиянии на температуру фазового перехода кристаллизующегося полимера, полученными ранее [1, 2] методом ДТА.

Повышение  $T_{kp}$  ПП при введении максимальных количеств наполнителей (10 % БН и 40 % NaCl) составляет соответственно 11 и 10°. Сравнение величины  $K$ , которая может служить мерой упорядоченности структуры ПП, для ненаполненных и наполненных образцов полимера при температуре 20° показывает, что эта величина остается во всех случаях практически постоянной, равной  $\sim 0,90$  и не зависит ни от концентрации, ни от природы применявшихся наполнителей. Таким образом, последние, изменяя условия кристаллизации ПП, не влияют на степень упорядоченности его структуры, фиксируемую методом ИК-спектроскопии.

На рис. 1, б приведены кривые  $K = f(t)$ , полученные для случая нагревания чистого ПП и ПП, наполненного различным количеством БН. Эти кривые при нагревании ПП с NaCl имеют аналогичный вид. Весьма интересным является тот факт, что после резкого падения  $K$  при температурах между 146 и 150° наблюдается его рост, он проходит через максимум, а затем снова падает при температуре плавления ( $T_{пл}$ ), которая определялась таким же способом как и  $T_{kp}$ .

Таким образом, в процессе нагревания образцов ненаполненного и наполненного ПП интенсивность полосы  $998 \text{ см}^{-1}$ , ответственной за кристалличность, сначала уменьшается, затем снова резко возрастает, и при плавлении она не исчезает совсем, оставаясь и при температурах, лежащих выше  $T_{пл}$  на 25–30°. Это говорит о том, что области упорядоченности в ПП сохраняются и выше  $T_{пл}$ . Своеобразный ход кривых  $K = f(t)$ , полученных для случая нагревания, хорошо согласуется с ходом кривой плавления чистого ПП, полученной методом ДТА в работе [6], где наблюдалось два эндотермических пика плавления соответственно при 146 и 160°. Определение  $T_{пл}$  показывает, что эта величина для ПП при введении NaCl и БН изменяется мало, значительно меньше, чем  $T_{kp}$ . Максимальный рост  $T_{пл}$  ПП при введении добавок составляет 3–4°.

Полученные данные могут быть объяснены следующим образом. Необходимой предпосылкой для появления полос, ответственных за кристалличность (в нашем случае полосы  $998 \text{ см}^{-1}$ ) в ПП, некоторые авторы [7] считают присутствие в его макромолекуле длинных изотактических спиральных сегментов, которые в обычных условиях должны кристаллизоваться. Принимается, что минимальная длина сегмента, необходимая для появления в спектре полосы  $998 \text{ см}^{-1}$ , соответствует 11–13 звеньям ПП. Вполне вероятно, что эта минимальная длина сегмента в присутствии наполнителя реализуется при более высоких температурах, чем в чистом ПП. Это может быть связано с повышением жесткости, а значит и увеличением сегмента макромолекулы ПП под влиянием твердой поверхности наполнителя. Это и благоприятствует возникновению условий кристал-

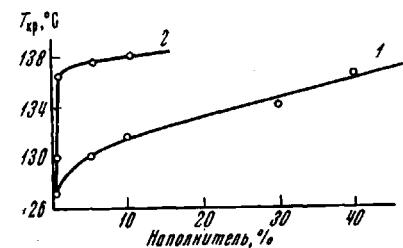


Рис. 2. Зависимость  $T_{kp}$  ПП от концентрации наполнителей: 1 — NaCl; 2 — БН

лизации ПП в присутствии наполнителя при температурах более высоких, чем в чистом полимере. Таким образом, величина изотактического спирального сегмента, при которой появляется полоса  $998 \text{ см}^{-1}$  и при которой должна начинаться кристаллизация ПП, в процессе охлаждения наполненного полимера реализуется раньше, чем при охлаждении чистого ПП. Своеобразный ход изменения  $K$  при нагревании может быть объяснен тем, что при  $145-150^\circ$ , когда появляется первый эндотермический пик на термограммах [6] и новое резкое увеличение интенсивности полосы  $998 \text{ см}^{-1}$ , происходит процесс возникновения более термостабильных и крупных кристаллитов ПП, которые затем плавятся при более высокой температуре ( $\sim 160^\circ$ ). Таким образом, в интервале температур  $145-150^\circ$  происходит такая перестройка тонкой внутренней структуры ПП, при которой длина изотактического спирального сегмента, уменьшившаяся ранее при нагревании, снова увеличивается и при этом возникают более благоприятные условия для реализации взаимодействия между колебаниями, которое и приводит к усилению полосы  $998 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейший нагрев, уменьшающий межцепочечное взаимодействие в кристаллитах ПП, приводит к уменьшению длины указанного сегмента и, следовательно, интенсивности полосы, ответственной за кристалличность.

Используя метод ИК-спектров для изучения кристаллизации и плавления кристаллизующихся полимеров, можно не только определить  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{пл}}$  и величину их изменения при введении наполнителя, но и получить дополнительную, по сравнению с другими методами, информацию относительно причин этого изменения.

При этом важно то, что в данном случае можно высказать предположение о характере изменений, происходящих на молекулярном уровне.

### Выводы

1. Методом ИК-спектров изучена кристаллизация и плавление наполненного изотактического полипропилена.

2. Показано, что введение применявшихся наполнителей приводит к повышению температуры кристаллизации и температуры плавления полимера. Величина повышения  $T_{\text{кр}}$  зависит от природы наполнителя, а ее увеличение проявляется более резко при малых заполнениях.

3. Использование метода ИК-спектроскопии для изучения кристаллизации и плавления наполненных кристаллизующихся полимеров дает возможность высказать предположение о характере изменений, вызванных в полимере введением наполнителя, происходящих на молекулярном уровне.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
7 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Соломко, Т. Т. Савченко, Т. О. Жаринова, В. В. Нижник, Докл. АН УССР, 1967, серия Б, 541.
2. В. П. Соломко, Т. Т. Савченко, Т. А. Жаринова, Высокомолек. соед., А10, 9, 1968.
3. В. П. Соломко, В. В. Нижник, В. М. Жартовский, Докл. УССР, 1968, серия Б, 277.
4. Р. Збиден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966.
5. H. N. Beck, J. Appl. Polymer Sci., 11, 673, 1967.
6. И. М. Толчинский, Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Пласт. массы, 1960, № 7, 3.
7. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, 1092, 1968.