

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2:543.422:4

ИЗМЕРЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. В. Киссин, И. А. Лекае, Е. А. Чернова,
Н. А. Давыдова, Н. М. Чирков

Предложен метод измерения степени ориентации кристаллических сегментов в пленках полипропилена из данных по поляризационным ИК-спектрам. Рассмотрены примеры ориентации полимера в пленках при различных способах их приготовления и вопрос о применимости цилиндрического приближения для описания одноосноориентированных пленок полипропилена.

В литературе имеется ряд работ, посвященных одноосной и двуосной ориентации полипропилена (ПП) [1–4]. Как правило, для количественной оценки степени ориентации полимера используются рентгенографические данные или коэффициенты преломления в видимой области. Работ, в которых для этой цели привлекается ИК-спектроскопия, сравнительно немного [3, 5, 6], и приведенные в них результаты носят преимущественно методический характер.

В то же время ИК-спектроскопия широко используется для определения степени ориентации различных полимеров [7–12]. Теоретические и методические аспекты подобных измерений подробно разработаны в статьях Кенига [10–12], где показана практическая возможность количественной оценки степени ориентации полимера в трех взаимно перпендикулярных направлениях: в направлении вытяжки, перпендикулярно направлению вытяжки в плоскости пленки и перпендикулярно направлению вытяжки и перпендикулярно плоскости пленки. Однако подобные измерения связаны с целым рядом экспериментальных трудностей [10].

В данной работе приводится описание ИК-спектроскопического метода количественного определения степени ориентации в пленках ПП в трех взаимно перпендикулярных направлениях и приводится ряд примеров определения степени ориентации для пленок ПП, полученных различными способами.

В соответствии с современными представлениями о колебаниях стереорегулярных макромолекул [13] колебания бесконечной регулярной цепи разделяются на два типа: колебания, при которых все аналогичные с точки зрения симметрии атомы движутся в одной фазе (колебания типа *A*), и колебания, при которых фазы для соседних звеньев различаются на величину $2\pi(m/n)$, где *m* – число витков, *n* – число звеньев в периоде идентичности спиральной макромолекулы (колебания типа *E*). Колебания типа *A* поляризованы параллельно оси макромолекулы, а колебания типа *E* – перпендикулярно этой оси.

При записи поляризационных спектров поглощение излучения *D* при частоте, соответствующей данному колебанию, пропорционально квадрату скалярного произведения вектора переходного момента колебания (вектора изменения дипольного момента при колебании) *M* и электрического вектора излучения *E*

$$D \sim (M \cdot E)^2 \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что если имеется возможность получить идеально ориентированную пленку полимера, т. е. такую пленку, в которой оси всех макромолекул параллельны направлению вытяжки, то при записи поляризационных спектров такой пленки можно ожидать следующего результата для идеально поляризованных колебаний: в том случае, когда плоскость поляризации излучения поляризатором и направление ориентации пленки совпадают, полностью поляризованные колебания типа *A* поглощают излучение пропорционально количеству поглощающих звеньев и величине *M*, а полностью поляризованные колебания типа *E* излучения не поглощают, и наоборот, при перпендикулярном расположении ориен-

тированной пленки и направлении поляризации излучения поглощают лишь колебания типа E , а колебания типа A не поглощают.

Существуют три причины, приводящие на практике к отклонениям от вышеприведенной картины: 1) неидеальность поляризатора; 2) неидеальность ориентации макромолекул в пленке и 3) неидеальность поляризации полос, т. е. случаи, когда для полос типа A угол между вектором M и осью макромолекулы $\alpha > 0^\circ$, а для полос типа E : $\alpha < 90^\circ$ (явление, часто встречающееся на практике).

Если погрешность измерения за счет неидеальности поляризатора, как правило, невелика и может быть количественно учтена, то разграничение двух других причин при анализе поляризационных спектров конкретных полимеров, как правило, вызывает значительные трудности. В большинстве случаев для создания количественных методов измерения ориентации полимеров по ИК-спектрам необходима специальная калибровка: определение величины α в спектрах полимеров, степень ориентации которых измерена независимым способом, например по рентгенографическим данным.

На рис. 1 (спектры a , b) приведены поляризационные ИК-спектры сильно ориентированной в особом режиме пленки высокоизотактического ПП (вытяжка 8,3 при 140°) в области 750 – 950 cm^{-1} . Характер поляризации полос в ИК-спектре ПП хорошо известен [5, 14]: в спектральном диапазоне, приведенном на рис. 1, полоса 841 cm^{-1} поляризована параллельно оси макромолекулы, а полосы 809 и 900 cm^{-1} — перпендикулярно. Из рис. 1 видно, что существуют две полосы, которые можно рассматривать как полностью поляризованные: параллельно поляризованная полоса при 841 cm^{-1} практически отсутствует при перпендикулярном расположении направления ориентации пленки и плоскости поляризации излучения (рис. 1, спектр b), а перпендикулярно поляризованная полоса при 809 cm^{-1} практически отсутствует при параллельном расположении плоскости пленки (рис. 1, спектр a). В соответствии с данными о природе полос в ИК-спектре изотактического ПП [15, 16], обе эти полосы, отсутствующие в спектре расплава полимера и в спектрах атактических фракций, относятся к весьма крупным спиральным изотактическим сегментам, размер которых превышает 10 – 12 звеньев, и которые расположены преимущественно в кристаллических областях полимера, сравнительно легко ориентирующихся при вытяжке. Анализ поляризационных ИК-спектров ориентированных пленок ПП в диапазоне 700 – 2000 cm^{-1} показывает, что остальные полосы в спектре не обладают полной поляризацией, т. е. для них величины α либо больше 0° , либо меньше 90° [17].

Рис. 1. Поляризационные ИК-спектры ориентированных пленок ПП:

a , b — полная и c , d — частичная ориентация. Расположение направления ориентации и плоскости поляризации излучения монохроматором: a , c — параллельное, b — перпендикулярное

ляризации излучения и направления ориентации в соответствии с данными о природе полос в ИК-спектре изотактического ПП [15, 16], обе эти полосы, отсутствующие в спектре расплава полимера и в спектрах атактических фракций, относятся к весьма крупным спиральным изотактическим сегментам, размер которых превышает 10 – 12 звеньев, и которые расположены преимущественно в кристаллических областях полимера, сравнительно легко ориентирующихся при вытяжке. Анализ поляризационных ИК-спектров ориентированных пленок ПП в диапазоне 700 – 2000 cm^{-1} показывает, что остальные полосы в спектре не обладают полной поляризацией, т. е. для них величины α либо больше 0° , либо меньше 90° [17].

Наличие в спектре ПП полностью поляризованных полос типов A и E позволяет разработать количественный метод определения ориентации сегментов макромолекул, расположенных в кристаллических областях полимера, не требующий специальной калибровки.

Рассмотрим взаимодействие поляризованного ИК-излучения и векторов колебаний спиральных сегментов макромолекул. В качестве удобной модели для описания хаотически ориентированных в пространстве сегментов можно использовать ортогональную модель, в которой все сегменты рассматриваются, как совокупность трех групп сегментов, ориентированных по осям координат. Доли сегментов обозначаются, как P_x , P_y и P_z , причем $P_x + P_y + P_z = 1$.

В дальнейшем будем рассматривать пленку полимера, расположенную таким образом, что направление какой-либо характерной оси в полимере (например, направление вытяжки для одноосноориентированных пленок, или направление экструзии для неориентированных пленок) совпадает с осью y , а сама пленка расположена в плоскости xy . В случае идеально одноосноориентированных сегментов $P_y = 1$, $P_x = P_z = 0$, для полностью неориентированной пленки $P_x = P_y = P_z = 1/3$, а в случае неидеальной одноосной ориентации $P_y > P_x$ и $P_y > P_z$.

Каждому сегменту макромолекулы соответствуют координатные оси c (ось спирали) и перпендикулярные ей оси a и b . В общем случае проекции вектора пере-

ходного момента колебания M на эти оси есть M_a , M_b и M_c . Для полностью параллельно поляризованных колебаний типа A $M_a=M_b=0$, $M_c>0$, а для полностью поляризованных колебаний типа E $M_c=0$, $M_a=M_b>0$ (равенство M_a и M_b имеет место только для макромолекул с цилиндрической симметрией).

На рис. 2 представлена схема взаимного расположения электрических векторов ИК-излучения и векторов переходных моментов колебаний для сегментов трех частей полимера (P_x , P_y и P_z). Индексы типа M_{ax} или M_{cy} указывают на относительное расположение переходных моментов и осей координат образца. Рассмотрим три случая.

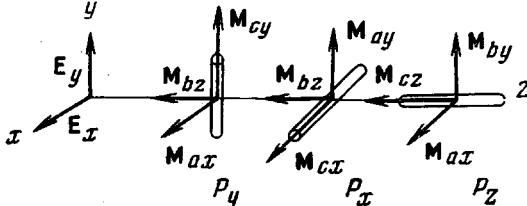


Рис. 2. Относительное расположение векторов излучения и векторов переходных моментов колебаний для ориентированной пленки (см. текст)

1. Излучение полностью поляризовано параллельно оси y ($E_x=0$).

На основе уравнения (1) получаются следующие выражения для оптических плотностей полос D

$$(D_{\parallel})_y = P_y (E_y M_{cy})^2 \cdot K \cdot l \quad (2)$$

$$(D_{\perp})_y = [P_x (E_y M_{ay})^2 + P_z (E_y M_{by})^2] K' \cdot l = (1 - P_y) (E_y M_a)^2 \cdot K' \cdot l \quad (3)$$

Индекс \parallel соответствует параллельно поляризованной полосе, т. е. полосе типа A , а индекс \perp – перпендикулярно поляризованной полосе типа E , K и K' – удельные коэффициенты поглощения, l – толщина пленки

2. Излучение поляризовано параллельно оси x ($E_y=0$)

$$(D_{\parallel})_x = P_x (E_x M_{cx})^2 \cdot K \cdot l \quad (4)$$

$$(D_{\perp})_x = [P_y (E_x M_{ax})^2 + P_z (E_x M_{ax})^2] K' \cdot l = (1 - P_x) (E_x M_a)^2 \cdot K' \cdot l \quad (5)$$

3. Неполяризованное излучение (согласно (11) $E_x=E_y$)

$$(D_{\parallel})_0 = [P_y (E_y M_{cy})^2 + P_x (E_x M_{cx})^2] K \cdot l = (1 - P_z) (E M_c)^2 \cdot K \cdot l \quad (6)$$

$$(D_{\perp})_0 = [P_y (E_x M_{ax})^2 + P_x (E_y M_{ay})^2 + P_z (E_y M_{by})^2 + P_z (E_x M_{ax})^2] K' \cdot l = (1 + P_z) (E M_a)^2 \cdot K' \cdot l \quad (7)$$

Задачей исследования является определение величин P_x , P_y и P_z из измеренных в спектрах величин D после соответствующей нормировки. Общепринятым при этом является использование «цилиндрического приближения», в соответствии с которым принимается, что для одноосноориентированных пленок, подобно ориентированным нитям, $P_x=P_z$. При этом величины P_y и P_x определяются, например, из $(D_{\parallel})_y$ и $(D_{\parallel})_x$

$$P_y = \frac{(D_{\parallel})_y}{(D_{\parallel})_y + 2(D_{\parallel})_x}; \quad P_x = (1 - P_y)/2 \quad (8)$$

В ряде работ для определения P_z предложены методы, основанные на измерении спектров при повороте ориентированной пленки по осям y или x .

Для некоторых полимеров этот способ дает хорошие результаты, однако при его применении возникают экспериментальные трудности, связанные с необходимостью точного измерения коэффициента преломления полимером ИК-излучения [10].

Наличие в ИК-спектре полностью поляризованных параллельной и перпендикулярной полос в значительной степени облегчает задачу.

Из уравнений (2) и (3) следует

$$\left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \right)_y = \frac{P_y}{1 - P_y} \left(\frac{M_c}{M_a} \right)^2 \frac{K}{K'} \quad (9)$$

Аналогично из уравнений (4) и (5)

$$\left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \right)_x = \frac{P_x}{1 - P_x} \left(\frac{M_c}{M_a} \right)^2 \frac{K}{K'} \quad (10)$$

Таким образом, из поляризационных спектров ориентированного ПП возможно независимое определение величин P_y и P_x . Естественно, что выражения (9) и (10) идентичны.

В случае неполяризационного спектра из уравнений (6) и (7) следует

$$\left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \right)_0 = \frac{1-P_z}{1+P_z} \left(\frac{M_c}{M_a} \right)^2 \frac{K}{K'}, \quad (11)$$

т. е. из данных неполяризационного спектра можно независимо определить величину P_z .

Для определения величин P_x , P_y и P_z из спектральных данных нужно знать величину $(M_c/M_a)^2 \cdot (K/K')$. Эту величину можно определить из спектров неориентированного полимера. В этом случае $P_x=P_y=P_z=1/3$ и из выражений (9) – (11) следует

$$(D_{\parallel}/D_{\perp})_v = (D_{\parallel}/D_{\perp})_x = (D_{\parallel}/D_{\perp})_0 = 0,5(M_c/M_a)^2 \cdot (K/K') \quad (12)$$

Измерения поляризационных и неполяризационных спектров для специально приготовленных неориентированных пленок ПП, для которых экспериментально подтверждено выполнение равенства (12), показывают, что при использовании полос 841 и 809 cm^{-1} величина $(M_c/M_a)^2 \cdot (K/K')$ равна 5,8 ($\pm 2,8\%$).

В работе [18] приведено детальное теоретическое рассмотрение ориентационных эффектов в поляризационных спектрах полимеров в рамках другой модели ориентированного состояния, при которой частично ориентированный полимер рассматривается как полимер, сегменты которого образуют некоторый средний угол ϕ с направлением вытяжки (для идеально ориентированного полимера $\phi=0^\circ$). В качестве меры ориентации помимо величины угла ϕ используются также факторы ориентации, определяемые как

$$F_i = 1 - (3/2) \overline{\sin^2 \varphi_i}$$

Между величинами F_i и используемыми в данной работе величинами P_i существует однозначное соответствие для случая полос с $\alpha=0$ и 90°

$$F_y = 1 - (3/2) \overline{\sin^2 \varphi_y} = (3P_y - 1)/2$$

$$F_x = 1 - (3/2) \overline{\sin^2 \varphi_x} = (3P_x - 1)/2$$

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области призмы NaCl. Для записи поляризационных спектров использовали поляризаторы ИПП-12 ЛОМО, степень поляризации излучения которыми согласно паспортным данным выше 95 %. В качестве компенсатора в луч сравнения помещали второй поляризатор. Для исключе-

Таблица 1

Степень ориентации пленок ПП, полученных различными способами

Образец	P_y , %	P_x , %	P_z , %	ΣP_i , %
Неориентированная пленка, полученная методом экструзии из расплава (щелевая головка экструдера)	41 40 38 —	32 32 32 32	24 30 29 26	97 102 99 —
Неориентированная пленка, полученная методом раздува	34	31	32	97
Двухосноориентированная пленка (промышленная)	20 32 30 32	69 55 70 65	7 12 0 8	96 99 100 105
Двухосноориентированная пленка (последовательная ориентация при 20°)	71 55	36 38	2 15	109 108
Пленка, ориентированная на вальцах:				
вытяжка 1,4	45	34	20	99
вытяжка 1,85	60	34	10	104
Транс-кристаллическая пленка	26	27	44	97
Труба из ПП	24 31	41 45	40 26	105 102

чения поляризационных характеристик монохроматора UR-10 [19] в области выше 830 см^{-1} поляризаторы в луче устанавливали таким образом, чтобы угол между плоскостью поляризации и вертикалью прибора составлял 38° . Наклоненную к вертикали прибора на угол 38° ось принимали за ось y . Запись второго поляризационного спектра проводили при повороте пленки на 90° относительно этой оси.

При записи неполяризационных спектров необходимо учитывать, что для большинства монохроматоров $E_y \neq E_x$, если за ось y принимать вертикаль прибора. В соответствии с уравнением (12) $E_x = E_y$, если за ось y принять ось, проходящую под углом 45° к вертикали. Для предотвращения искажений в измерении D_0 при записи неполяризационных спектров необходимо использовать две взаимно перпендикулярно расположенные пленки, каждая под углом 45° к вертикали прибора. Однако использование двух наложенных друг на друга пленок приводит к сильным ограничениям в выборе объектов из-за толщины образцов. На рис. 1 (спектры σ, τ) показан способ проведения базовых линий. Наиболее удобно базовую линию для полосы 809 см^{-1} проводить в виде огибающей широкой полосы аморфной области полимера $\sim 815 \text{ см}^{-1}$ (ее контур хорошо виден на рис. 1, спектр a). Оптические плотности рассчитывали по формуле $D = \lg (I_0/I_{\max})$.

Результаты и их обсуждение

Для определения величин P_y, P_x и P_z из спектральных данных были построены зависимости $(D_{841}/D_{809})_y$ от P_y в соответствии с выражением (9), $(D_{841}/D_{809})_x$ от P_x в соответствии с уравнением (10) (фактически это одна и та же зависимость) и $(D_{841}/D_{809})_z$ от P_z в соответствии с соотношением (11), после чего величины P_x, P_y и P_z определяли графически.

В табл. 1 приведены данные по ориентации для различных пленок, для которых степень ориентации в плоскости пленки не превышает 70%. В той же таблице приведены величины ΣP_i , которые за некоторыми исключениями близки к 100%. Точность измерений в большинстве случаев составляет 2–3%.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать ряд предварительных выводов о характере ориентации кристаллических сегментов ПП при различных способах получения пленок.

При получении неориентированной пленки ПП в промышленных условиях методом экструзии в случае щелевой головки происходит слабая ориентация в направлении вытяжки пленки. Эта ориентация происходит за счет сегментов, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки, в то время как доля сегментов, ориентированных в плоскости пленки перпендикулярно направлению ее движения, сохраняется такой же, как и в полностью неориентированных образцах. Промышленная пленка, полученная методом раздува, является практически изотропной.

При последовательной двусосной ориентации пленки в промышленных условиях происходит довольно сильная преимущественная ориентация в направлении второй вытяжки (т. е. перпендикулярно движению пленки) и резко уменьшено количество сегментов, расположенных перпендикулярно толщине пленки. Аналогичное явление имеет место при последовательной ориентации пленки при комнатной температуре без сохранения размеров в поперечном направлении.

При холодной прокатке изотропной пленки преимущественная ориентация в направлении прокатки осуществляется за счет сегментов, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки.

В случае ориентации *транс*-кристаллической пленки*, не содержащей сферолитов, имеет место заметная, хотя и далеко неполная ориентация сегментов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, в то время как в плоскости пленки сегменты расположены изотропно.

Ориентация полимера в трубах была оценена из спектров тонких срезов с поверхности. Координата y соответствует оси трубы. Проводимые в настоящее время исследования показывают, что характер ориентации в этом случае сильно зависит от условий приготовления изделия.

Одноосноориентированные пленки получали на ориентационных машинах при 120 – 150° . Из рис. 1 видно, что при сильной ориентации для случая, когда направление вытяжки и плоскость поляризации излучения совпадают, соотношение оптических плотностей полос 841 и 809 см^{-1} очень велико вследствие того, что коэффициент поглощения полосы 841 см^{-1} в $2,9$ раза выше, чем у полосы 809 см^{-1} . Есте-

Таблица 2

Ориентация пленок ПП при одноосном растяжении

$P_y^{\text{II}}, \%$	$P_x, \%$	$P_z, \%$	$P_y^{\text{II}}, \%$	$P_x, \%$	$P_z, \%$
78	11	8	88	6	6
81	9	5	96	2	2

* *Транс*-кристаллическая пленка была любезно предоставлена нам Н. Я. Рапорт. Пленка, полученная путем кристаллизации полимера на тефлоновой подложке, имеет фибрillярное строение, причем фибриллы расположены примерно перпендикулярно плоскости пленки.

ственno, что при измерении этого соотношения в спектрах сравнительно тонких пленок (необходимость выбора тонких пленок диктуется тем, что максимум полосы 841 см^{-1} должен находиться в области линейности шкалы пропускания, т. е. быть менее 10%) величина D_{841} очень мала и измеряется очень неточно, что соответственно приводит к неточности при измерении величины P_y , в то время как при измерении величины P_x точность значительно выше (рис. 1, спектр *a*). Вторым недостатком при исследовании сильно ориентированных одноосных пленок являются вышеотмеченные трудности при измерении P_z , что также приводит к необходимости исследования тонких пленок. Все это ограничивает область применения метода

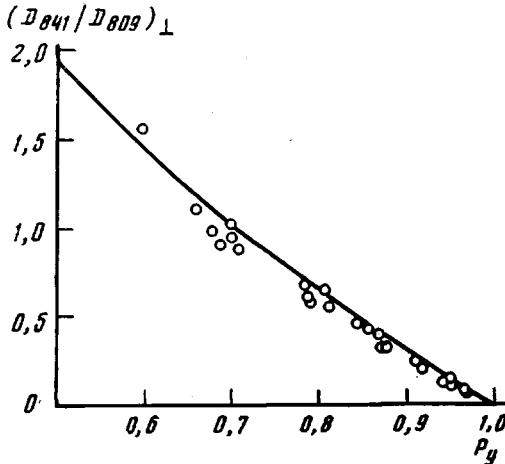


Рис. 3. Проверка выполнимости цилиндрического приближения в случае одноосноориентированных пленок полипропилена

определения ориентации одноосноориентированных пленок в том виде, как он описан выше. В табл. 2 приведены некоторые данные по величинам P_x и P_z для некоторых одноосноориентированных пленок, а также величины P_y , рассчитанные в цилиндрическом приближении (см. далее) P_y^{II} .

Вопрос о выполнимости цилиндрического приближения ($P_x = P_z$) при одноосной ориентации является весьма важным. Ниже рассматриваются два экспериментальных способа такой проверки.

Метод 1. Из выражений (3) и (4) следует

$$\frac{(D_{\perp})_y}{(D_{\parallel})_x} = \frac{1-P_y}{P_x} \frac{(E_y M_a)^2}{(E_x M_c)^2} \frac{K'}{K} = \frac{P_x + P_z}{P_x} \frac{(M_a)^2}{(M_c)^2} \frac{K'}{K},$$

откуда

$$\frac{P_z}{P_x} = \frac{(D_{\perp})_y}{(D_{\parallel})_x} \frac{(M_c)^2}{(M_a)^2} \frac{K'}{K} - 1 \quad (13)$$

Величины $(D_{841})_x$ и $(D_{809})_y$ для одноосноориентированных пленок, как правило, близки друг другу (рис. 1, спектр *2*), что увеличивает надежность измерения величины P_z/P_x . Ниже приведены некоторые результаты оценки величин P_z/P_x для образцов различной степени вытяжки.

$P_y^{\text{II}}, \%$	66	69	70	70	72	78	79	80	81	85	85	87	89	90
P_z/P_x	0,84	0,92	0,83	0,67	0,83	0,78	1,36	0,64	0,80	0,71	1,06	0,88	1,35	0,71

Среднее значение величины P_z/P_x близко к 0,9, что свидетельствует о том, что в первом приближении цилиндрическое приближение может быть использовано при одноосной ориентации пленок.

Метод 2. Если цилиндрическое приближение справедливо, величины P_y и P_x могут быть рассчитаны по формулам (8). Для этого случая величина $(D_{\parallel}/D_{\perp})_x$ может быть выражена из уравнений (10) и (8)

$$\left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \right)_x = \frac{P_x}{1-P_x} \frac{(M_c)^2}{(M_a)^2} \frac{K}{K'} = \frac{1-P_y}{1+P_y} \frac{(M_c)^2}{(M_a)^2} \frac{K}{K'} \quad (14)$$

На рис. 3 приведена рассчитанная по формуле (14) зависимость между $(D_{\parallel}/D_{\perp})_x$ и P_y для $(M_c)^2/(M_a)^2 \cdot (K/K') = 5,8$. На этом же рисунке приведены экспериментальные значения $(D_{841}/D_{809})_x$, как функции величины $P_y^{\text{н}}$, рассчитанной по формуле (8) из величин $(D_{841})_x$ и $(D_{809})_x$. В целом между расчетными и экспериментальными данными существует удовлетворительное соответствие.

Что касается экспериментальной процедуры измерения $P_y^{\text{н}}$, то она определяется в основном толщиной пленок. В случае тонких пленок для расчета можно использовать метод, основанный на выражении (8), а также метод, основанный на выражении (14). В случае сравнительно толстых пленок метод, основанный на формуле (14), является единственным возможным. В первом случае можно измерять ориентацию в пленках толщиной не более 50 мкм, в то время как при использовании формулы (14) и кривой на рис. 3 можно определять ориентацию в пленках толщиной до 350–400 мкм.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okajama, K. Nomma, H. Tanaka, T. Masuko, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1703, 1967; 12, 411, 1968; J. Polymer Sci., 7, A-1, 1997, 3351, 1969; 8, A-2, 1565, 1970.
2. H. W. Wyckoff, J. Polymer Sci., 62, 83, 1962.
3. P. I. Samuels, J. Polymer Sci., A3, 1741, 1965.
4. F. G. Balta-Calleja, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 141, 91, 1971; J. Macromolec. Sci., B4, 519, 1970.
5. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 2317, 1963.
6. M. Sumida, K. Miyasaka, K. Tshikawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 74, 281, 1971.
7. R. Gotoh, T. Takenaka, Y. Shimura, N. Hayama, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 205, 18, 1965; 237, 1, 1970.
8. W. Glenz, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 473, 1970.
9. M. L. Gulrajani, Bombay Technol., 20, 51, 1970.
10. L. E. Wolfgram, G. Grasselli, J. L. Koenig, Appl. Spectr., 24, 263, 1970.
11. J. L. Koenig, M. Itoda, Appl. Spectr., 25, 355, 1971.
12. A. C. Angood, J. L. Koenig, Macromolecules, 2, 37, 1969.
13. П. Збинден, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Мир», 1966.
14. C. Y. Ziang, M. R. Zyton, C. J. Boone, J. Polymer Sci., 54, 523, 1961.
15. M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.
16. G. Zerbi, L. Piselli, J. Chem. Phys., 49, 3840, 1968.
17. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 53.
18. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
19. Ю. Б. Киссин, П. Ф. Лебедева, Высокомолек. соед., A14, 485, 1972.

УДК 541.64:536.55

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина

В режиме ДТА с применением независимых термопар для образца и эталона определена температура в ходе нагревания закаленного расплава полизтиленадицината. В экзотермическом пике при номинальной температуре кристаллизации -30° фактическая температура достигает 10° . Сделан вывод о том, что в общем случае несоответствием номинальной и фактической температур нельзя пренебрегать, даже когда кристаллизация полимера проводится в условиях терmostатирования.

Известно, что полимер разогревается, кристаллизуясь в условиях переохлаждения, особенно при «холодной кристаллизации», когда, вследствие образования множества зародышей, процесс быстро охватывает всю его массу. Тем не менее относительно достижимых при этом температур данных нет. Высота пиков ДТА лишь косвенно связана с величиной разогрева, поскольку обычно спай дифференциальной термопары контактирует не только с растущими кристаллами, но и с холодным расплавом. Имеются, однако, свидетельства, что разогрев может достигать десятков