

4. Arridge R. G. C., Speake J. H. Curing Study of Epoxy Resins by Mechanical Relaxation Method.— *Polymer*, 1972, v. 13, № 9, p. 443.
5. Hirai T., Kline D. E. Dynamic Mechanical Properties of Nonstoichiometric Amine-Cured Epoxy Resin.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, № 12, p. 3145.
6. Gisolff J. H. Mechanical Dipole Relaxation in Polymers.— *Colloid and Polymer Sci.*, 1975, v. 253, № 3, p. 186.
7. Read B. E., Williams G. Analysis of Curves of Loss Factor Against Reciprocal Temperature for Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation.— *Trans. Faraday Soc.*, 1961, v. 57, № 10, p. 1979.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1980

УДК 541.64:543.422.4

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ «АМОРФНЫХ» ИК-ПОЛОС В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пахомов И. М., Корсуков В. Е.

С помощью абсолютных коэффициентов поглощения конформеров в ИК-спектре полимера можно получить количественные сведения о молекулярном строении образца. Деформационные, прочностные и другие характеристики полимера в значительной мере зависят от конформационного набора, поэтому задача определения коэффициентов имеет важное значение. Наиболее удобным полимером для этих целей является ПЭ, так как для него имеется надежное отнесение конформационно-чувствительных полос поглощения. Для *транс*-конформационных полос ПЭ, когда набор возможных конформаций цепочки ограничен, абсолютные коэффициенты были определены в работе [1] из ИК-спектров модельных соединений. В случае «аморфных» полос поглощения задача нахождения коэффициентов усложняется, так как в аморфных областях ПЭ имеется богатый набор конформеров (*TT*, *GG*, *TG*, *GTG*, *TGT* и т. д., где *T* — *транс*-, *G* — *гош*-изомер). В этом заключается основная трудность моделирования конформационного набора в аморфных областях ПЭ.

Задача значительно упрощается, если рассмотреть расплав ПЭ, являющийся хорошим аналогом аморфного состояния полимера. Полиэтиленовая цепь в расплаве ведет себя как обычный статистический клубок [2], размеры которого, согласно данным малоуглового нейтронного рассеяния [3], соответствуют невозмущенному значению, наблюдаемому в θ -точке. Следовательно, структура отдельных цепей в расплаве подчиняется обычной гауссовой статистике. Содержание различных конформеров, из которых состоит полимерная цепь в расплаве, можно рассчитать на основе поворотно-изомерной теории строения полимерных молекул [4, 5]. Использование поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке, хорошо описывающей строение реальной полиэтиленовой цепочки, позволило анализировать с помощью ЭВМ поведение конформеров, наблюдаемых непосредственно методом ИК-спектроскопии, при растяжении полимерной цепи [6]. Целью настоящей работы является определение коэффициентов поглощения аморфных полос поглощения ПЭ путем изучения ИК-спектра расплава.

В качестве объекта исследования использовали ПЭ высокой плотности с $M=50 \cdot 10^3$. ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра UR-20 на целевой программе 2. Условия регистрации спектров выбирали таким образом, чтобы избежать искажения контура полос. Спектральная ширина щели прибора изменялась от 2 до 5 см^{-1} и была более чем в 5 раз меньше полуширин исследуемых полос поглощения, поэтому искажениями, вносимыми конечной шириной щели, можно было пренебречь. Плавление ПЭ проводили в термокувете с окнами из КВг. Оптическую плотность ИК-по-

лос поглощения оценивали по формуле [7]

$$D = \lg \frac{100-n}{I/I_0-n} = Kcd, \quad (1)$$

где I/I_0 – пропускание, %; n – излучение, %; K – коэффициент поглощения, c – концентрация конформеров, d – толщина образца. При изучении налагающихся друг на друга ИК-полос поглощения осуществляли их графическое разделение. Основные исследуемые аморфные полосы ПЭ приведены в таблице.

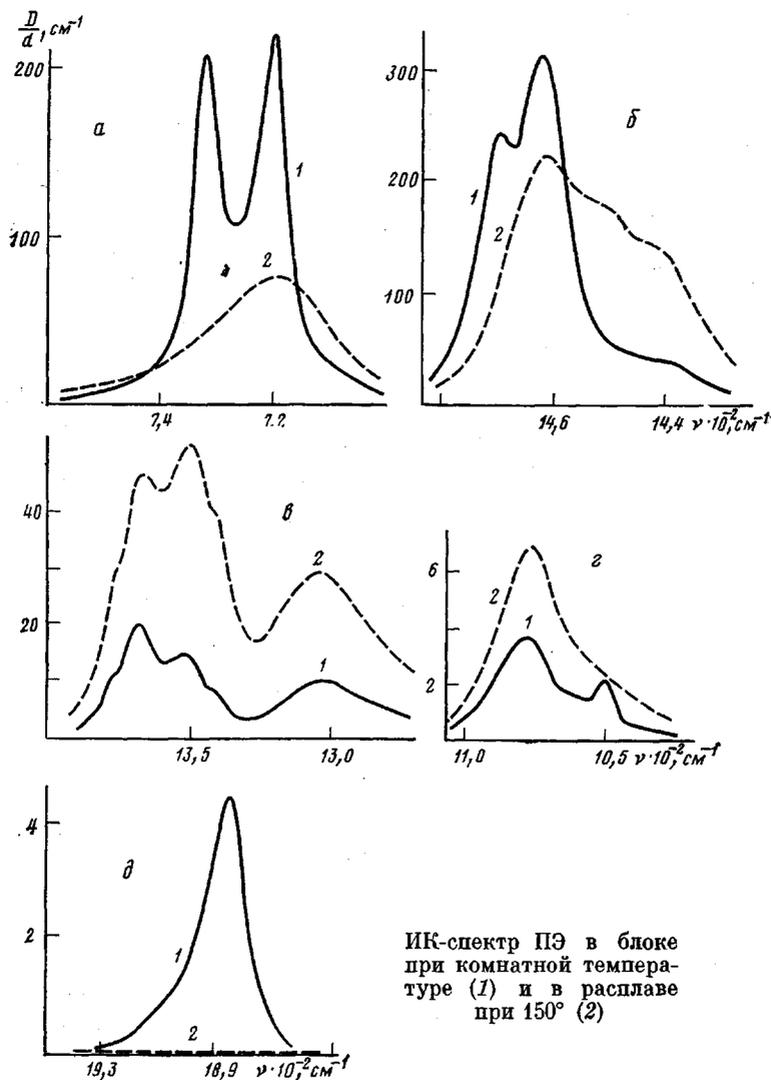


Рисунок иллюстрирует изменения ИК-спектра при переходе от твердого состояния к расплаву ПЭ. Интенсивность всех аморфных полос поглощения (720_а, 1075, 1305, 1350, 1370, 1440 см⁻¹) при плавлении увеличивается, а кристаллических (720_к, 730, 1894 см⁻¹) – уменьшается. Уменьшение и полное исчезновение (1894 см⁻¹) кристаллических полос происходит при температуре расплава <150°. Поэтому при температурах, когда отсутствуют элементы упорядоченности в расплаве, конформационное состояние ПЭ можно считать близким к θ -условиям. Поскольку плотность расплавленного и блочного ПЭ отличается мало (несколько процентов), концентрацию СН₂-групп можно считать практически постоянной.

Для полиэтиленовой цепи при 150° доля конформеров, проявляющихся в ИК-спектре, была рассчитана в работе [6]. В таблице приведено процентное содержание конформеров и их абсолютные концентрации, полученные с учетом того, что плотность расплава ПЭ при 150° составляет 0,8 г/см³ [9]. При такой плотности в 1 см³ расплава ПЭ содержится 3,5·10²² СН₂-групп, что равно сумме *G* и *T* изомеров.

Отнесение и коэффициенты поглощения аморфных полос ПЭ

ν , см ⁻¹	Конформация [8]	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹	$\frac{D_{\max}}{d}$, см ⁻¹	$\frac{D_S}{d}$, см ⁻²	θ-условия [5, 6]		$K_{\max} \cdot 10^{21}$, см ²	$K_S \cdot 10^{20}$, см
					содержание, %	$c \cdot 10^{-22}$, см ⁻³		
718	<i>T_m</i> (<i>m</i> от 2 до 7)	22	70,0	1540	33,0	1,16	6,0	13,0
1075	<i>TGT</i>	26	6,7	174	19,0	0,67	1,0	2,6
1305	<i>GTG</i>	34	27,0	920	12,4	0,43	6,3	21,0
1350	<i>GG</i>	30	20,0	600	11,5	0,40	5,0	15,0
1370	<i>GTG</i>	26	19,0	494	12,4	0,43	4,5	12,0
1440	<i>GG</i>	20	110,0	2200	11,5	0,40	27,0	55,0

Поглощение исследуемых конформеров *D/d* по площади и в максимуме полосы, определяемое из ИК-спектра расплава ПЭ, также представлено в таблице.

Абсолютные коэффициенты поглощения *K* конформеров рассчитывали по формуле (1) на основе экспериментально полученных величин *D/d* и вычисленных [6] концентраций конформеров.

Точность определения коэффициентов складывается из точности спектроскопических измерений, которая составляет величину ~1%, и точности расчетов, определяемых выбором модели. Модель статистического клубка Даринским и Нееловым [6] и Флори [5] выбиралась так, чтобы характеристические параметры клубка, в частности его размер, соответствовали опыту [2]. Точность эксперимента составляла несколько процентов. Таким образом, оценка определения точности коэффициентов поглощения показывает, что она ~10%.

В заключение следует отметить, что, поскольку поглощательная способность осцилляторов в температурной области от 20 до 150° должна меняться незначительно, найденные коэффициенты поглощения можно использовать при изучении ПЭ в блоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов П. М. Определение коэффициентов поглощения для трансформационных полос полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2612.
2. Lieser G., Fischer E. F., Ibel K. I. Conformation of polyethylene molecules in the melt as revealed by small-angle neutron scattering.— Polymer. Letters, 1975, v. 13, № 1, p. 39.
3. Schelten I., Wignall G. D., Ballard D. G. H., Longman G. W. Smallangle neutron scattering studies of molecular clustering in mixtures of polyethylene and deuterated polyethylene.— Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1111.
4. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 169.
5. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 95.
6. Даринский А. А., Неелов И. М. Изменение конформационной микроструктуры полимерной цепи при ее растяжении.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2381.
7. Нельсон К. В., Австрийская Е. Е., Козлова Н. В., Березкина А. П. Температурная зависимость интенсивности инфракрасных полос поглощения полимеров.— Журнал прикладной спектроскопии, 1971, т. 14, № 2, с. 268.
8. Snyder R. G. Vibrational study of the chain conformation of the liquid *n*-paraffins and molten polyethylene.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316.
9. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 38.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
3.VII.1980