

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 4

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ  
НАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

*Мойся Е. Г., Менжерес А. Я., Фабуляк Ф. Г.*

В качестве объекта данного исследования использован высокомолекулярный изотактический ПП, который был подробно изучен рентгеноструктурным и ИК-спектральным методами. Были охарактеризованы возможные конформации макромолекул, кристаллические структуры, произведен расчет нормальных колебаний и отнесение полос ИК-спектров поглощения. Исследования, проведенные к настоящему времени показали, что в ИК-спектре поглощения ПП можно выделить ряд структурно-чувствительных полос, которые относятся к полосам регулярности [1, 2]. Таковыми являются полосы 809, 842, 899, 998 и 1168 см<sup>-1</sup>. Относительная интенсивность этих полос в спектре понижается при переходе от кристаллического к аморфному ПП, полосы эти исчезают в спектре расплава. В качестве полос внутреннего стандарта используются полосы 973 и 1460 см<sup>-1</sup>, поскольку было установлено [1—3], что изменение конформации макропропилен практически не влияет на положение и интенсивность этих полос.

Таким образом, ИК-спектры поглощения наполненного ПП показывают характер структурных изменений ПП в его граничных слоях при наполнении.

Были рассмотрены структурные изменения в следующих наполненных системах на основе ПП с немодифицированным и с двумя модифицированными аэросилами: модифицированный диэтиленгликолем (аэросил АДЭГ) и модифицированный бутиловым спиртом (аэросил Б). Выбор наполнителей был продиктован их важным значением в промышленном применении.

Для приготовления образцов ПП высушивали при 150° в вакуумном шкафу в течение 4 ч при давлении 9,8·10<sup>2</sup> Н/м<sup>2</sup>. Образцы исходного ненаполненного ПП готовили в виде пленок толщиной 8–12 мкм прессованием полимера в пресс-форме при 180° с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Далее готовили навески аэросилов и ПП нужных концентраций, высушивали их в вакуумном шкафу при 150° в течение 24 ч. Использовали ПП с широким ММР, оценок ММР не проводили. Образцы наполненного ПП готовили так же, как и ненаполненного полимера, только навески полимера с аэросилом перед прессованием вакуумировали в пресс-форме при 150°.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, скорость сканирования 64 см<sup>-1</sup>/мин, щелевая программа 4.

Из полученных нами результатов следует, что при введении в ПП модифицированных аэросилов относительные интенсивности указанных выше полос регулярности остаются практически неизменными в пределах точности эксперимента. По-видимому, это связано с тем, что аэросили хорошо совмещаются с ПП, поскольку на их поверхности привиты нормальные спирты и гликоли. Очевидно, конформационные характеристики и регулярность упаковки макромолекул ПП при этом практически не меняются. При контакте же ПП с немодифицированной поверхностью аэросила формируются граничные слои полимера, конформация и регулярность

упаковки которых отличаются от таковых для ненаполненного полимера (рис. 1). В пределах концентраций наполнения 1–4 вес. % аэросила относительные интенсивности полос регулярности ПП понижаются. Понижениеносит закономерный характер, намного превышая точность эксперимента.

Так, нормированная оптическая плотность  $D_{\text{н}}^{973}$  полос поглощения при  $809, 842, 899 \text{ см}^{-1}$  уменьшается на 30–35%, полосы  $1168 \text{ см}^{-1}$  — на 10%;  $D_{\text{н}}^{1460}$  полос  $809, 842 \text{ см}^{-1}$  уменьшается на 20–25%, а полос 998,  $1168 \text{ см}^{-1}$  — на 10%. То, что диапазон изменений  $D_{\text{н}}$  для рассматриваемых полос практически один и тот же при нормировании как к полосе

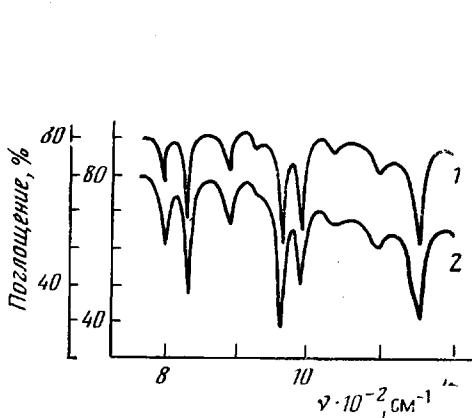


Рис. 1

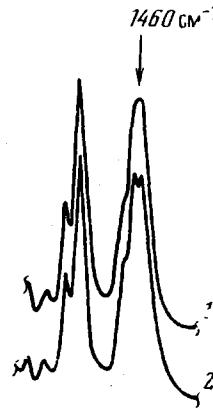


Рис. 2

Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения исходной пленки ПП (1) и наполненной немодифицированным аэросилом (2% наполнения) (2)

Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров поглощения исходной пленки ПП (1) и наполненной модифицированным аэросилом Б (20% наполнения) (2)

973, так и к полосе  $1460 \text{ см}^{-1}$ , является еще одним подтверждением корректности выбора этих полос ИК-спектра ПП в дополнение к известным в литературе [1–3] в качестве внутреннего стандарта. Об этом же свидетельствует тот факт, что практически неизменными остаются соотношения между относительными интенсивностями этих полос вне зависимости от типа образцов ПП — будь то исходный полимер или наполненный. Исключение составляют специфические изменения в ИК-спектре ПП, которые имеют место при весьма высоких степенях наполнения ПП аэросилами (40–50 вес. %) (рис. 2). Как оказалось, полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$  при этом расщепляется в дублет, возникающая компонента смещается в сторону больших частот на  $10–15 \text{ см}^{-1}$  и имеет близкую интенсивность. Априори можно представить себе две причины наблюдаемых изменений в спектрах: во-первых, возможны конформационные изменения в граничных слоях, образование некоторой новой, неравновесной (метастабильной) структуры, и, во-вторых, наблюдавшиеся смещения могут быть вызваны формированием напряженных структур, для которых в ряде работ отмечалось появление сателлита для некоторых полос поглощения [4–7]. В теоретической работе [4] такого типа изменения как раз рассмотрены для скелетных колебаний спиральных цепей. Поскольку на область  $700–1250 \text{ см}^{-1}$  спектра ПП налагается спектр ИК-поглощения аэросилов, проанализировать эту область при высоких степенях наполнения ПП не представляется возможным. Поэтому мы не можем выяснить конкретную причину наблюдавшихся нами изменений и вынуждены ограничиться лишь высказанными выше предположениями, хотя сам по себе установленный факт представляет значительный интерес. Таким образом, в данной работе показано, что при наполнении ПП модифицированными аэросилами в пре-

делах 1–5 вес.% конформация и регулярность упаковки макромолекул полимера приближается к таковым для исходного полимера, в то время как при наполнении полипропилена немодифицированным аэросилом (в тех же пределах наполнения) формируются граничные слои с измененной структурой: регулярность упаковки макромолекул в них понижается. Изменения в упаковке, оцененные по изменениям относительных интенсивностей полос регулярности ПП, достигают 30–35%, для ряда полос порядка ~10%. Эти результаты коррелируют с выполненными ранее работами [8, 9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Corradini P., Peraldo M. Nuovo cimento. 1960, v. 15, suppl. 1, p. 40.
2. Majer J. Chem. průmysl, 1975, v. 25, № 6, p. 311.
3. Кисин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 11, с. 2443.
4. Кособукин В. А. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, № 2, с. 273.
5. Губанов А. И. Механика полимеров, 1967, № 5, с. 771.
6. Журков С. Н., Веттегренъ Б. И., Корсуков В. Н., Новак И. И. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 2, с. 290.
7. Веттегренъ Б. И., Фриндлянд К. Ю. Оптика и спектроскопия, 1975, т. 38, № 3, с. 521.
8. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Ватаманюк В. И., Новицкий З. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 4, с. 925.
9. Липатов Ю. С., Сусло С. А., Фабуляк Ф. Г. Докл. АН УССР. Серия Б, 1979, № 10, с. 834.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7.IX.1980

УДК 541.64:539.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИКАРБОНАТЕ

*Суворова А. И., Юрьева Л. Д., Егорова Л. Г.*

Исследование взаимодействия компонентов и его влияния на структурообразование в пластифицированных системах важно для понимания специфики их свойств и, в частности, особенностей явления антипластификации, которое имеет большое практическое значение в связи с возможностью повышения прочности и модуля упругости полимера при введении в него значительных количеств пластификатора.

Работы по исследованию межмолекулярного взаимодействия в пластифицированных системах малочисленны [1–3].

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия между пластификаторами и поликарбонатом (ПК) — полимером, способным к кристаллизации. В качестве пластификаторов были выбраны три вещества: пентахлордифенил (ПХД), вызывающий сильный антипластифицирующий эффект в ПК [4], тетрагексилпиромеллитат (ТГП) — полный эфир ароматической тетрафункциональной пиромеллитовой кислоты — и алифатический олигоэфир — дибутилполиизопропиленгликольадипинат (ОЛ).

О взаимодействии между макромолекулами ПК и молекулами пластификаторов судили по ИК- и УФ-спектрам, о структурообразовании в пластифицированных системах — на основании рентгенографических и оптических исследований растворов и студней ПК.

Исследовали ПК на основе дифенилолпропана марки «Лексен» с  $M=35\,000$ , который очищали переосаждением из растворов в хлороформе. Характеристики пластификаторов приведены в таблице.