

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 2

УДК 541.64:532.77

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ИЗ РАСПЛАВА

Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я.

В ряде работ последних лет [1, 2] авторы приходят к заключению, что жидкокристаллическое состояние полимеров в расплавах является достаточно общим и гораздо более важным свойством, чем это считалось до сих пор. В особенности это должно быть характерно для полимеров, у которых и после плавления могут сохраняться жесткие сегменты, например, за счет спиральной конформации макромолекул. В частности, такого рода наблюдения известны для изотактического ПП и ПТФЭ. Естественно предполагать, что в подобных случаях последующее упорядочение и кристаллизация полимеров могут зависеть от степени реализации в расплавах такого типа структур. Настоящая работа и посвящена исследованию такого рода возможных изменений.

Исследовали образцы изотактического ПП с несколько различающейся степенью изотактичности (таблица). Согласно данным вискозиметрии, ММ использованных образцов ПП составляют величины ~600 000. Исследование проведено ИК-спектроскопическим методом с использованием в качестве меры структурных изме-

Нормированные значения оптических плотностей D_i^H структурно-чувствительных полос 842, 998 и 1168 см^{-1} спектров ИК-поглощения образцов изотактического ПП I–III с коэффициентами изотактичности соответственно

Образец ПП	Значение $K_{изо}$	Полосы спектров ИК-поглощения $\nu, \text{см}^{-1}$	Исходные резко охлажденные образцы D^H	Исходные медленно охлажденные образцы D^H	Медленно охлажденные образцы после отжига D^H	Резко охлажденные образцы после отжига D^H	ΔD^H	ΔD^{*H}	$\Delta D^{\#H}$
I	$K_1=0,27$	842	0,65	0,69	0,73	0,90	6	23	38
		998	0,73	0,74	0,78	0,95	5	23	37
		1168	0,91	0,92	0,94	1,10	2	18	19
II	$K_2=0,30$	842	0,65	0,75	0,82	0,92	9	12	42
		998	0,73	0,83	0,88	1,00	6	15	40
		1168	0,87	0,90	0,95	1,15	5	21	33
III	$K_3=0,30$	842	0,65	0,75	0,82	0,93	9	12	42
		998	0,68	0,77	0,80	1,00	4	25	42
		1168	0,95	0,97	1,00	1,10	2	10	16

Примечание. Образцы I, III (ЧССР), образец II (фирма «Montecatini» (Италия)).

жений ПП оптических плотностей структурно-чувствительных полос 842, 998 и 1168 см^{-1} . Как известно [3–8], эти полосы относятся к сложным колебаниям ПП, реализующимся в длинных спиральных изотактических блоках. Согласно современным представлениям, указанные полосы можно соотнести как с кристаллическим состоянием ПП, так и с его мезоморфными структурами, поскольку, как оказалось [3–8], не наблюдается различий между ИК-спектрами кристаллического и смектического ПП, по-видимому, вследствие того, что межмолекулярные взаимодействия в кристалле слабы.

Эксперимент выполняли следующим образом: ПП расплавляли в подогреваемой пресс-форме между тефлоновыми прокладками при 463 К и давлении $2000 \cdot 10^4$ Н/м² и далее охлаждали двумя различными способами: медленно, за счет естественного теплообмена и резко, погружением расплава в жидкий азот. Далее образцы обоих типов отжигали в изотермических условиях при 433 К в течение 4 ч в вакуумном шкафу при давлении $9,8 \cdot 10^2$ Н/м². Спектры ИК-поглощения регистрировали на спектрометре UR-20 (скорость сканирования 64 см⁻¹, щелевая программа 4). В качестве меры наблюдаемых изменений в структуре ПП использованы нормированные значения оптических плотностей D_i^H указанных выше структурно-чувствительных полос в спектре ИК-поглощения ПП. Внутренним стандартом служила полоса 973 см⁻¹. Отношение оптических плотностей полос 973 см⁻¹ и 1460 см⁻¹ мы использовали, как и в работе [8], в качестве меры изотактичности каждого из использованных нами образцов ПП $K_{изо} = D_{973}/D_{1460}$. Эти данные совместно с результатами оценки изменения ΔD_i^H , равные $\Delta D^{1H} = \frac{D^{2H} - D^{1H}}{D^{2H}}$; $\Delta D^{2H} = \frac{D^{4H} - D^{3H}}{D^{3H}}$ и $\Delta D^{3H} = \frac{D^{4H} - D^{1H}}{D^{1H}}$,

приведены в таблице.

Полученные нами экспериментальные результаты представлены в таблице и на рисунке. Эти данные суммируют результаты обработки нескольких десятков ИК-спектров соответствующих образцов ПП. По оси



Изменения нормированных значений оптических плотностей структурно-чувствительных полос 842 (а), 998 (б) и 1168 см⁻¹ (в) спектров ИК-поглощения образцов изотактического ПП I – III в зависимости от условий приготовления образцов: 1 – резко охлажденный образец; 2 – медленно охлажденный образец; 3 – медленно охлажденный образец с последующим отжигом; 4 – резко охлажденный образец с последующим отжигом

абсцисс значения 1–4 соответствуют четырем использованным нами способам приготовления образцов. Видно, что полученные нами экспериментальные значения D_i^H структурно-чувствительных полос ПП обнаруживают закономерные изменения. Во-первых, оказалось, что максимально достижимые значения величин D_i^H коррелируют со значениями величин $K_{изо}$ образцов ПП, а именно они оказываются тем выше, чем выше значение $K_{изо}$. Для двух из выбранных нами образцов ПП, для которых значения $K_{изо}$ оказались близкими, близкими же оказались и максимально достижимые значения величин D_i^H . Самые высокие значения D_i^H полос упорядочения, т. е. и самая высокая степень упорядочения (одно, дву-

или трехмерного) достигается именно в тех случаях, когда расплав ПП резко охлаждается в жидким азоте, т. е., по-видимому, в определенной степени фиксируется характерная для расплава структура, а далее полученные образцы подвергаются отжигу. Так, если для полос 842, 998 см⁻¹ отличия значений $D_i^{\text{н}}$ до и после отжига для медленно охлажденных образцов составляют 4–9%, то для резко охлажденных образцов эти же отличия составляют уже 37–42%.

Максимально достижимые значения $D_i^{\text{н}}$ указанных полос, получаемые при отжиге резко охлажденных образцов, на 12–25% превышают соответствующие наивысшие значения $D_i^{\text{н}}$ медленно охлажденных и далее отожженных образцов (таблица). Для полос 1168 см⁻¹ эти отличия составляют в первом случае 2–5, во втором 16–33, в третьем 10–21% (точность приводимых оценок составляет 2–3%). Примечательно, что хотя в целом отличия в величинах $\Delta D^{1\text{н}}$, $\Delta D^{2\text{н}}$, $\Delta D^{3\text{н}}$ коррелируют со значениями изотактичности $K_{\text{изо}}$ исследованных нами образцов ПП (они выше для полимеров с большими значениями $K_{\text{изо}}$), но кроме того имеются индивидуальные отличия в закономерностях изменения отдельных полос (рисунок и таблица). Например, для полос 842 и 998 см⁻¹ отличия в интенсивностях $D_i^{\text{н}}$ имеют наибольшие значения для образцов ПП II и III по сравнению с образцом I, тогда как величины $\Delta D_i^{\text{н}}$ имеют большие значения для образцов I и III по сравнению с образцами II. И в целом для образцов II и III с практически совпадающими значениями $K_{\text{изо}}$ значения $\Delta D^{2\text{н}}$, $\Delta D^{3\text{н}}$ отличаются для различных полос немонотонным образом. В особенности существенны эти отличия для полосы 1168 см⁻¹, по-видимому, вследствие того, что на интенсивность этой полосы оказывает определенное влияние полоса 1155 см⁻¹, которая, как это указывают авторы работы [9], практически не связана со степенью микротактичности полимера. Немонотонность различий в величинах $\Delta D^{1\text{н}}$, $\Delta D^{2\text{н}}$, $\Delta D^{3\text{н}}$ для рассматриваемых нами полос 842, 998 и 1168 см⁻¹ образцов I–III, по-видимому, связана с неконтролируемыми различиями в их структуре при близких или даже совпадающих значениях степени изотактичности. Действительно, поскольку все эти полосы являются «суммарными» (они представляют собой сложные колебания спиральных фрагментов макромолекул ПП), то, следовательно, возможные примеси гетеро- и (или) синдиотактических фрагментов могут служить разного рода помехами в реализации этих колебаний и в результате различным образом отражаются на интенсивностях этих полос.

В целом существенно более высокие значения величин $D_i^{\text{н}}$ полос регулярности образцов ПП, достигаемые при отжиге резко охлажденных образцов ($D_i^{\text{н}}$ в таблице) могут быть связаны, по нашему мнению, во-первых, с большим числом центров структурного упорядочения, фиксирующихся при резком охлаждении расплавов образцов изотактического ПП, и, во-вторых, с тем, что при медленном охлаждении и кристаллизации может в числе прочих проходить и процесс перестройки изначальных центров упорядочения в центры «антикриSTALLического» типа (мы добавим и «антимезоморфного»), как это отмечалось в работах ряда авторов [10].

Таким образом, показано, что структуры, формирующиеся в расплавах образцов изотактического ПП, при их соответственной фиксации далее играют существенную роль в последующем упорядочении упаковки в твердом состоянии, что естественно связать с мезоморфными структурами, существующими уже в расплавах. Медленное же охлаждение и кристаллизация могут приводить к уменьшению числа существовавших в расплаве центров упорядочения. Спектроскопические исследования позволили не только установить существование такого типа перестроек структуры, априори не очевидных, но и выявили ряд тонких различий, связанных, по-видимому, с возможными вариациями в характере микротактичности образцов ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smit P. P. A. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, B, 250, № 1, S. 27.
2. Панков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
3. Miller R. L. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 135.
4. Ciampelli F., Cambini M., Lachi M. P. J. Polymer Sci., 1964, № 7, p. 213.
5. Волчек Б. З. В кн.: Высокомолекулярные соединения. Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 260.
6. Heinzen W. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 545.
7. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1092.
8. Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 11, с. 2443.
9. Sibilia J. P., Wincklhofer R. C. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 24, p. 56.
10. Уббелоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

УДК 541.64:531.3

ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ПОЛИМЕРАХ

Битеман В. Б., Гундер О. А., Сенчихин В. Г.

Известно [1], что в винилароматических полимерах отношение I_D/I_M (I_D, I_M – интенсивности эксимерной и молекулярной полос в спектре люминесценции) слабо зависит от концентрации полимера в растворе и возрастает скачком при переходе от раствора к нерастворенному полимеру.

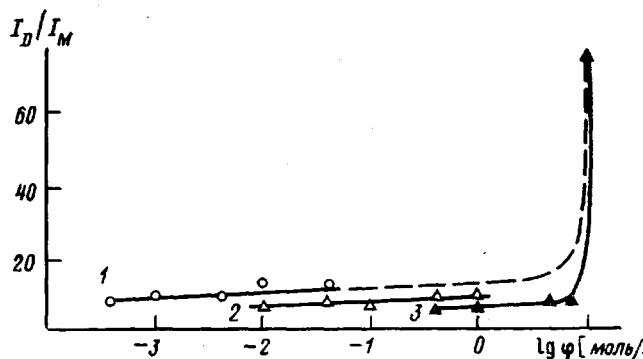


Рис. 1. Зависимость отношения I_D/I_M от концентрации ϕ ПС в циклогексане (1) и хлористом метилене (2, 3). Раствор был продут азотом (1, 2) или насыщен воздухом (3)

На рис. 1 приведена эта зависимость для ПС. Считается [2], что наблюдаемый скачок I_D/I_M связан с образованием межмолекулярных эксимеров.

Цель работы – выяснение типа эксимеров (внутри- или межмолекулярные) и типа миграции в ПС.

В качестве тушителя флуоресценции использовали бромстирол, введенный при полимеризации в цепь ПС. Концентрация тушителя, при которой интенсивность эксимерной флуоресценции уменьшалась в 2 раза $c_{0.5}$, как показано в работе [1], симбатна концентрации эксимеров в полимере.