

ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

К. А. АСЛАНЯН, В. Н. НИКИТИН

Методом ИК спектров по полосам поглощения 1225 см^{-1} и 780 см^{-1} изучена кинетика кристаллизации, определена температура плавления и содержание кристаллической части в полихлоропрене, полученном при различных температурах полимеризации.

Физико-механические свойства полихлоропрена ($-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)_n определяются его молекулярным и надмолекулярным строением, которое может быть изучено методом ИК спектроскопии. Свойства полимера в значительной степени зависят от его кристалличности и в этой связи является существенным разработка метода, который позволяет проводить количественные определения содержания кристаллической части в полимере. Для определения степени кристалличности в полимерах в последнее время все более и более применяется метод ИК спектроскопии, который основан на измерении интенсивностей полос поглощения, характерных для аморфной и кристаллической части полимера. При изучении спектров полимеров различают „кристаллические“ и „аморфные“ полосы поглощения, интенсивность которых меняется в зависимости от степени кристалличности полимера. Особое значение имеют аморфные полосы, поскольку использование этих полос позволяет независимо от других физических методов количественно определять соотношение аморфной и кристаллической части в полимерах [1, 2, 3]. Самостоятельность этого метода определяется тем, что имеется возможность получить полностью аморфный полимер (например, нагреванием выше $T_{\text{пл.}}$), а значит определить коэффициент поглощения аморфной полосы. При определении степени кристалличности по кристаллической полосе необходимо иметь эталонные образцы с известным содержанием кристалличности. Полосы кристалличности могут быть использованы не только для определения степени кристалличности полимеров, но и температур плавления кристаллитов, их ориентации и изучения кинетики кристаллизации.

В настоящей работе проведено спектроскопическое исследование кристалличности и кинетики кристаллизации образцов полихлоропрена, полученных при различных температурах полимеризации.

Экспериментальная часть

Исследовались образцы полихлоропрена, полученные путем эмульсионной полимеризации в интервале температур от $+10$ до $+70^\circ\text{C}$. Полимер очищался от примесей путем двухкратного переосаждения ме-

танолом из бензольного раствора. Пленки толщиной 25–30 μ готовились путем отливки из 3% раствора полимера в CCl_4 на ртуть. ИК спектры записывались на спектрометрах Хильгер Н-800 и UR-10. Для записи спектров образцов при различных температурах пленки помещались в специальные нагревательные кюветы, температура в которых поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Кинетика кристаллизации и определение степени кристалличности

На рис. 1, представлены спектры поглощения закристаллизованного и растворенного в четыреххлористом углероде полихлоропрена марки НП. Как видно, кристаллизация полимера приводит к изменению его спектра. Так, при кристаллизации появляется полоса 950 см^{-1} , сильно увеличивается интенсивность полосы 780 см^{-1} , происходит изменение интенсивностей полос, расположенных в области 1200 см^{-1} и в других

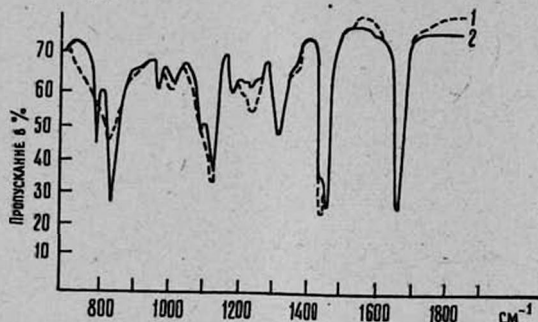


Рис. 1. Спектр полихлоропрена марки НП. Кривая 1—раствор в CCl_4 при $C=2,6\%$. Кривая 2—пленка толщиной 25–30 μ .

областях спектра [4,5]. Полосы 950 и 780 см^{-1} связаны с кристаллизацией полимера, а их интенсивности характеризуют степень кристалличности полихлоропрена.

В спектре полихлоропрена „аморфной“ полосой является полоса 1225 см^{-1} , которая может быть отнесена к свернутому поворотному изомеру (гош-изомер), поскольку ее интенсивность растет при растворении и плавлении полимера.

На рис. 2 приведены зависимости относительных оптических плотностей „кристаллических“ и „аморфной“ полос полихлоропрена от температуры. Как видно, уменьшение оптических плотностей „кристаллических“ полос, с повышением температуры, сопровождается увеличением оптической плотности „аморфной“ полосы. Из приведенных кривых можно определить температуру плавления $T_{\text{пл}}$ наирита, которая равна 50°C . Полоса 1225 см^{-1} может быть использована для количественных определений степени кристалличности в полихлоропрене. Согласно работам [1,2] процент кристалличности, определенный по „аморфной“ полосе S_k , равен

$$C_k = \left(1 - \frac{D_a}{D_a'}\right) 100\%, \quad (1)$$

где D_a — оптическая плотность „аморфной“ полосы при температуре $T = T_{пл}$, а D_a' — оптическая плотность той же полосы при температуре выше температуры плавления $T_{пл}$. Таким образом, метод определения кристалличности по полосе 1225 см^{-1} сводится к измерениям оп-

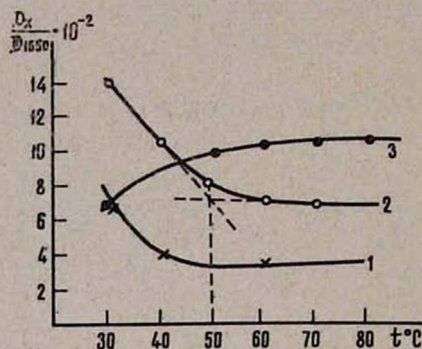


Рис. 2. Изменение относительных оптических плотностей кристаллических (780 и 950 см^{-1}) и аморфной (1225 см^{-1}) полос от температуры нагревания пленки наирита. Кривая 1 — зависимость $\frac{D_{950}}{D_{1660}}$ от t° . Кривая 2 — зависимость $\frac{D_{780}}{D_{1660}}$ от t° . Кривая 3 — зависимость $\frac{D_{1225}}{D_{1660}}$ от t° .

тических плотностей при двух температурах, одна из которых должна быть выше температуры плавления. При серийных анализах определение степени кристалличности целесообразно вести с использованием кристаллической полосы 780 см^{-1} , поскольку в этом случае отпадает необходимость измерений оптических плотностей полос выше $T_{пл}$.

Для проверки спектроскопического метода нами были проведены определения содержания кристалличности в образцах неопрена марки АД и W, кристалличность которых по dilatометрическим данным соответственно равна 25 и 13% . Наши результаты для этих каучуков, полученные по полосе 1225 см^{-1} (формула 1) и по полосе 780 см^{-1} дали значения кристалличности 25 и 15% .

При анализе по полосе 780 см^{-1} необходимо предварительно определить C_k по формуле (1) и вычислить фактор пропорциональности K в выражении

$$C_k = -K \frac{D_{780}}{D_{1660}}, \quad (2)$$

где D_{780} — оптическая плотность полосы 780 , а D_{1660} — оптическая плотность полосы 1660 см^{-1} , используемой в качестве внутреннего стандарта.

На рис. 3 приведена кривая, характеризующая изменения степени кристалличности от времени выдержки каучука марки НП. Как видно,

максимальное значение степени кристалличности достигается после хранения каучука в течении 7 суток. На рис. 4 приведен график зависимости степени кристалличности от температуры полимеризации полихлоропрена. Перед определением степени кристалличности, образ-

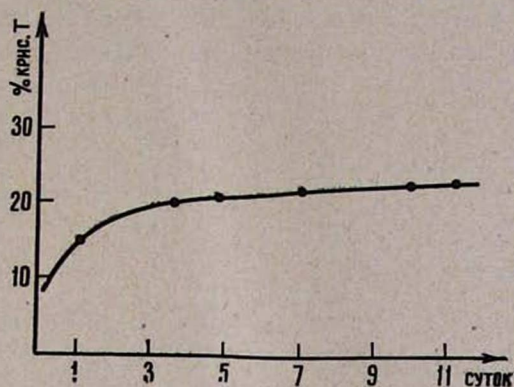


Рис. 3. Кинетика кристаллизации каучука НП,

цы выдерживались в течение 11 суток при $t=20^{\circ}\text{C}$. Как видно из рис. 4, понижение температуры полимеризации приводит к увеличению степени кристаллизации каучука. Наблюдаемое различие в степени кристалличности каучуков, полученных при различных температурах полимеризации, определяется регулярностью строения макромолекул, длиной участков регулярного строения. Можно полагать, что при высоких температурах полимеризации полихлоропрена нарушается регулярность строения цепей, что препятствует кристаллизации полимера.

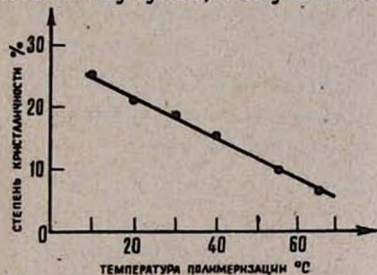


Рис. 4. Зависимости степени кристалличности, определенной по полосе 1225 см^{-1} от температуры полимеризации наирита.

Для определения степени кристалличности полимера по кристаллическим полосам следует выбирать такие полосы, появление которых в

спектре связано только с трехмерным порядком цепей. Между тем в спектре могут наблюдаться полосы „кристалличности“, возникновение которых связано с регулярным строением цепи [8]. Использование этих полос для определения степени кристалличности полимера должно приводить к завышенным значениям степени кристалличности. Классификация этих двух типов кристаллических полос является трудной экспериментальной и теоретической задачей. Нами была сделана попытка установить, к какому из двух типов полос относится поглощение у 780 см^{-1} . С этой целью был снят ИК спектр полимера в закристаллизованном и набухшем состоянии (в CS_2) и результаты сопоставлены с рентгенограммами, полученными от тех же образцов. Как

видно из рис. 5, полоса 780 см^{-1} не исчезает, но уменьшается по интенсивности при набухании полимера в CS_2 . Рентгенограмма набухшего образца давала типичную аморфную картину. Эти предварительные опыты показывают, что полоса 780 см^{-1} , вероятно, связана с одномерным порядком цепи. Не исключено, однако, что метод ИК спектров более чувствителен, чем рентгеновский метод к трехмерному по-

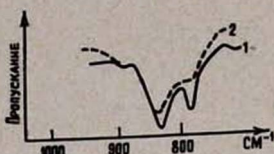


Рис. 5. Спектр наирита. Кривая 1—пленка при $t=20^\circ\text{C}$. Кривая 2—пленка, набухшая в CS_2 .

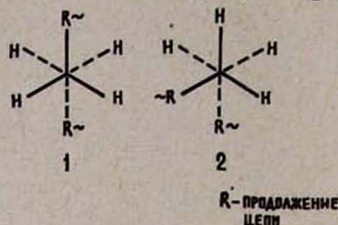


Рис. 6. Поворотные изомеры гош—(1) и транс-формы (2) в полихлоропрене.

рядку, и с этой точки зрения присутствие полосы 780 см^{-1} в спектре набухшего полимера указывает на существование кристаллических областей.

При рассмотрении спектров рис. 1 обращает на себя внимание изменение интенсивности полос в области 1400 см^{-1} . Полосы 1435 и 1445 см^{-1} характеризуют $\delta(\text{CH}_2)$ колебания и относятся соответственно к гош- и транс-изомерам, возникающим при поворотах вокруг единичной связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полихлоропрене (см. рис. 6). Такое отнесение полос основано на данных, полученных при изучении спектров низко- и высокомолекулярных соединений [6, 4, 7].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Всесоюзный научно исследовательский
проектный институт полимерных продуктов.

Поступила 21.VI.1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, ДАН СССР 95, 1, 109 (1954).
2. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, Ю. Г. Баклашина, Высокомогл. соедин. 1, 1094 (1959).
3. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Высокомогл. соедин. А9, 4, 784 (1967).
4. К. В. Нельсон, Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, М.—Л. (1965).
5. J. T. Maynard, W. E. Mocheel, J. Polym. Sci, 13, 235 (1954).
6. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ (1957).
7. Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомогл. соедин. (в печати).
8. G. Zerf, F. Campelli, V. Zamboni, J. Polym. Sci, C7, 141 (1964).

ИК սպեկտրոսկոպիայի ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆՈՒՄ
ԲՅՈՒՆԵԼԱՅՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Ա. ՆԻԿԻՏԻՆ

ИК спектры в области 1225 и 780 см^{-1} являются характерными для полихлоропрена. В спектре набухшего образца наблюдается уменьшение интенсивности полосы 780 см^{-1} , что указывает на наличие кристаллических областей. Исследования показали, что эти полосы относятся к гош- и транс-изомерам, возникающим при поворотах вокруг единичной связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полихлоропрене. Данное заключение основано на данных, полученных при изучении спектров низко- и высокомолекулярных соединений.

THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR DETERMINATION OF THE CRYSTALLINITY AND THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION IN POLYCHLOROPRENE

K. A. ASLANIAN, V. N. NIKITIN

The kinetics of crystallization in polychloroprene has been investigated by the method of infrared spectroscopy using absorption bands 1225 cm^{-1} and 780 cm^{-1} . The melting point and crystalline fraction for different values of polymerization have been determined.