

В. Н. НИКИТИН и Е. И. ПОКРОВСКИЙ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 XII 1953)

Известно, что многие полимеры способны находиться частично или полностью в кристаллическом состоянии. Обычно содержание кристаллической фазы в полимере определяется рентгенографическим или дилатометрическим методом. Как следует из работ, появившихся в последнее время, кристалличность полимера часто проявляется в инфракрасном спектре. Можно считать установленным фактом, что переход полимера в кристаллическое состояние обнаруживается в инфракрасном спектре по появлению новых полос поглощения⁽¹⁻⁴⁾. Эти полосы поглощения характерны для кристаллического состояния и исчезают при переходе в аморфное состояние.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при исследовании температурной зависимости интенсивностей полос поглощения инфракрасного спектра поглощения полиэтилена в интервале температур 20—250°. Измерения проводились на спектрометре с призмой из NaCl (6,5—14 μ); толщина образца 0,01 см. Был учтен фон и рассеянный свет.

Как и в ранее опубликованных работах^(1,4), мы наблюдали в полиэтилене полосу 730 см^{-1} , которая характеризует кристаллическое состояние; она исчезает при плавлении. Определение кристалличности полиэтилена по полосе 750 см^{-1} затруднено вследствие близости полосы 720 см^{-1} . Кроме того, при определении коэффициента поглощения полосы 730 см^{-1} необходимо знать процент кристалличности полиэтилена хотя бы при одной температуре, однако до сих пор нет надежных методов определения кристалличности в полиэтилене. Определение коэффициента поглощения для полосы 730 см^{-1} из спектров кристаллических углеводородов также сложно.

Для определения абсолютного процента кристалличности и температур плавления мы использовали полосу 1308 см^{-1} . Как было нами установлено, эта полоса характеризует аморфную фазу в полиэтилене. Интенсивность полосы 1308 см^{-1} увеличивается при плавлении полиэтилена вплоть до перехода вещества в аморфное состояние. Принадлежность этой полосы к аморфной фазе была подтверждена нами исследованием более простых углеводородов. Так, в углеводородах $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ полоса 1308 см^{-1} отсутствует в кристаллическом состоянии и появляется при плавлении.

На рис. 1 приведена кривая зависимости пропускания от температуры для полосы 1308 см^{-1} одного из образцов полиэтилена. Так как полиэтилен при комнатной температуре частично находится в аморфном состоянии, то в нем наблюдается полоса 1308 см^{-1} . Интенсивность этой полосы постоянна до начала температуры плавления t_1 . В интервале температур $t_1 - t_2$ происходит плавление кристаллитов и увели-

чение аморфной фазы, что приводит к увеличению интенсивности полосы 1308 см^{-1} . Выше температуры t_2 полиэтилен целиком находится в аморфном состоянии; дальнейшее увеличение температуры не сказывается на интенсивности полосы 1308 см^{-1} . Кривая на рис. 1 позволяет определить начальную t_1 и конечную t_2 температуры плавления полиэтилена. Определенные таким образом температуры плавления практически совпадают с температурами, полученными dilatометрическим методом.

Для определения кристалличности полиэтилена мы предлагаем следующий метод. При температуре выше t_2 концентрация аморфной фазы $C_a = 1$; тогда по закону Бугера — Лемберта — Беера имеем:

$$D_1 = KC_a d, \quad (1)$$

где D_1 — оптическая плотность у 1308 см^{-1} при температуре $t > t_2$; K — коэффициент поглощения; d — толщина слоя. При температуре ниже t_2 имеем:

$$D_2 = KC'_a d, \quad (2)$$

где C'_a — концентрация аморфной фазы при температуре ниже t_2 . Из уравнений (1) и (2), зная, что $C_a = 1$, получим:

$$C'_a = \frac{D_2}{D_1}.$$

Таким образом, измеряя оптическую плотность при двух температурах, легко определит процент кристалличности $C_x = (1 - C'_a) 100$ для любой температуры.

В предложенном методе исключаются ошибки измерения толщины образца и изменения коэффициента K для образцов с различным

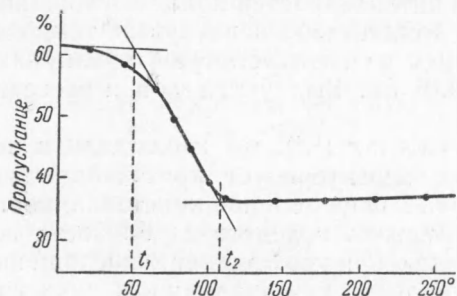


Рис. 1. Кривая зависимости пропускания от температуры для полосы 1308 см^{-1}

молекулярным весом. Процент кристалличности для образца полиэтилена при 20° составляет $56,6\%$; температуры плавления $t_1 = 50^\circ$; $t_2 = 111^\circ$ (см. рис. 1). Можно полагать, что полоса 1308 см^{-1} относится к деформационному колебанию CH_2 -групп. Отсутствие этой полосы в твердых углеводородах и появление ее при их плавлении, равно как и увеличение интенсивности полосы в полиэтилене при плавлении, позволяет предполагать, что полоса 1308 см^{-1} относится к изогнутому поворотному изомеру. В спектре полиэтилена также изменяются с температурой интенсивности сложной полосы 1380 см^{-1} (разрешаемой на призме LiF) и полос 730 и 720 см^{-1} . Кривые зависимости пропускания от температуры полос 1380 , 730 и 720 см^{-1} изображаются S-образной линией; точки перегиба соответствуют началу и концу плавления.

Приносим благодарность М. В. Волькенштейну и О. Б. Птицыну за обсуждение результатов.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Stein, G. B. V. M. Sutherland, J. Chem. Phys., 21, No. 2, 370 (1953). ² W. E. Mochel, M. B. Hell, J. Am. Chem. Soc., 71, No. 12, 4082 (1949). ³ B. L. Burton, W. H. Cobbs, V. C. Haskell, J. Polymer. Sci., 7, No. 5, 569 (1951). ⁴ M. Rugg, J. J. Smith, I. H. Wartman, *ibid.*, 11, No. 1, 1 (1953).