УДК 528.029.672+541.54+54.732+54.74+519.713

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

 $M. \ C. \ Kumaŭ \ ^{1 \ *}, \ M. \ M. \ Haзapoo \ ^{2}, \ \Pi. \ M. \ Heдopeзoвa \ ^{3}, \ A. \ \Pi. \ Шкуринов \ ^{4,5}$ 

- <sup>1</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Троицк;
  - <sup>2</sup> Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва;
    - <sup>3</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, г. Москва;
    - <sup>4</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Шатура;
  - <sup>5</sup> Московский госуниверситет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Предложена методика определения граничных температур переходов в структуре полимеров с помощью анализа показателя преломления этих материалов в терагерцовом диапазоне частот. Экспериментально определены температуры стеклования, кристаллизации и плавления для изотактического и синдиотактического полипропиленов. Эти полимеры имеют малый коэффициент поглощения в терагерцовом диапазоне частот. Проанализирован характер межмолекулярных колебаний макромолекул, активных в спектрах полимеров в этой полосе частот.

В рамках освоения диапазона терагерцовых частот в настоящее время исследуются свойства различных, в том числе органических [1], материалов. Терагерцовые спектры синтетических органических полимеров, занимающих значительное место среди объектов исследования [1], определяются не только их химической формулой, но и структурой (морфологией) этих материалов (см., например, [2]).

В данной работе определены температурные границы определённых структурных состояний для стереоизомеров полипропилена. Она является продолжением исследования [2], в котором были рассмотрены отдельные максимумы в терагерцовых спектрах поглощения различных полимеров. Общей целью этих работ является поиск полимеров с минимально возможным коэффициентом поглощения в терагерцовом диапазоне частот.

Возможны различные структуры полимеров с одной и той же химической формулой. Твёрдые высокомолекулярные соединения могут быть как аморфными, так и кристаллическими. Для большинства полимеров объём кристаллической компоненты составляет  $20 \div 60\,\%$  от полного объёма. Такие полимеры являются частично кристаллическими лишь при температурах  $T < T_{\rm C}$  (ниже температуры кристаллизации  $T_{\rm C}$ ).

Морфология полимеров может быть охарактеризована рядом наноразмерных параметров. К ним относятся характерные размеры элементарных звеньев макромолекул, их механических сегментов, размер сегментов Куна, доменов и другие. Влиянию некоторых из этих параметров на терагерцовый спектр посвящён ряд работ (см. статью [2] и ссылки в ней).

В целом терагерцовый диапазон соответствует частотам  $(0,1\div10)\cdot10^{12}$   $\Gamma$ ц (при этом величина  $\Gamma$ , определяемая как отношение максимальной и минимальной частот диапазона, составляет 100). В данной работе измеряется комплексный спектр пропускания методом импульсной терагерцовой спектроскопии [2] в поддиапазоне  $(0,1\div4,0)\cdot10^{12}$   $\Gamma$ ц (для этого поддиапазона  $\Gamma\approx40$ ). Спектры коэффициента поглощения и показателя преломления вычисляются на основе измерений комплексного спектра пропускания (с учётом толщины образца) стандартным образом. Описание

<sup>\*</sup> mkitai@mail.ru

использованного импульсного терагерцового спектрометра и метода вычисления спектров комплексной диэлектрической проницамости вещества можно найти в работах [3, 4].

Существенным является физическое состояние материала. Для несшитых (линейных) полимеров характерны следующие физические состояния: стеклообразное, упругое (иногда вместо этого используется термин «высокоэластичное») и вязкотекучее. Состояния определяются температурой T. В стеклообразном полимере конформация и взаимное расположение макромолекул не изменяются. Для этого состояния характерны малые деформации. «Граничная» температура (высокотемпературная граница) стеклообразного состояния — это температура стеклования  $T_{\rm G}$ . Упругое состояние характерно для промежуточных температур между значениями  $T_{\rm G}$  и  $T_{\rm M}$  ( $T_{\rm M}$  — «граничная» температура плавления). В упругом состоянии возможно изменение взанимого положения отдельных частей макромолекулы, но не макромолекулы в целом. Участок  $T_{\rm G} < T < T_{\rm M}$  характеризуется обратимыми, хотя, возможно, и большими деформациями (см., например, [5, 6]). В вязкотекучем состоянии, которое реализуется при температурах  $T > T_{\rm M}$ , макромолекулы способны перемещаться друг относительно друга как целое. Но при этом вязкость материала может оказаться существенно больше характерной вязкости низкомолекулярных жидкостей. Деформации в таком состоянии резко увеличиваются и становятся необратимыми. Температуры  $T_{\rm G}$  и  $T_{\rm M}$  соответствуют границам физических состояний полимера.

Температурный интервал кристаллизации ограничен сверху температурой плавления. Для построения дальнего порядка, характерного для кристаллической структуры, необходимо, чтобы кинетические единицы макромолекул могли перемещаться друг относительно друга. В полимерных телах такими кинетическими единицами являются механические сегменты макромолекул (см. выше). Их подвижность становится заметной лишь при превышении температуры стеклования. Таким образом, процесс кристаллизации полимера происходит лишь при температуре T несколько выше  $T_{\rm G}$ , причём  $T_{\rm G} < T_{\rm C} < T_{\rm M}$  [5]. Иными словами, температура  $T_{\rm C}$  разделяет два фазовых состояния полимера: полностью аморфное и частично кристаллическое.

Традиционным, принципиально квазистационарным, методом определения граничных температур переходов физических состояний (величин  $T_{\rm G}$  и  $T_{\rm M}$ ) и фазовых состояний (температура  $T_{\rm C}$ ) является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (см., например, [7]). Этот метод заключается в том, что при повышении температуры переход молекулярной системы через «граничное» значение температуры ( $T_{\rm G}$ ,  $T_{\rm M}$ ,  $T_{\rm C}$ ) соответствует возбуждению определённых межмолекулярных колебаний макромолекул. Возбуждение этих движений (колебаний) приводит к повышению теплоёмкости исследуемого материала. Теплоёмкость материала, в свою очередь, определяется через измеряемый экспериментально тепловой поток — производную количества теплоты по времени [7]. Это приводит к появлению особенностей на кривой зависимости теплового потока от T [7], что позволяют определять граничные точки.

Спектр комплексной диэлектрической проницаемости материала  $\varepsilon(\omega)$  является результатом динамических измерений методом THz-TDS (Spectroscopy Terahertz Time-Domain — метод спектроскопических измерений свойств материала, при котором анализируются изменения пробного импульса терагерцового диапазона частот при прохождении через исследуемый образец). Этот спектр зависит от частоты  $\omega$  и температуры T и разделяется на действительную ( $\varepsilon'$ ) и мнимую ( $\varepsilon''$ ) части:

$$\varepsilon(\omega) \equiv \operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)] + i\operatorname{Im}[\varepsilon(\omega)] \equiv \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \tag{1}$$

Действительная часть корня из диэлектрической проницаемости определяет показатель преломления n, а мнимая часть — коэффициент поглощения волны  $\alpha$ :

$$n(\omega) = \text{Re}\{[\varepsilon(\omega)]^{1/2}\}; \qquad \alpha = \text{Im}(\omega \sqrt{\varepsilon}/c),$$
 (2)

здесь c — скорость света в вакууме.

Известно, что функции  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  связаны друг с другом соотношением Крамерса—Кронига [8, с. 390]. Преимущество метода THz-TDS в том, что непосредственно измеряются как коэффициент поглощения, так и показатель преломления и получается полная информация о линейных характеристиках материала.

Как отмечалось выше, переход молекулярной системы через граничную температуру сопровождается возбуждением определённых межмолекулярных колебаний макромолекул. Возбуждение колебаний с ненулевым дипольным моментом при определённой температуре приводит к появлению некоторых изменений в функции  $\varepsilon''(\omega)$ . Естественно, такие изменения сказываются на зависимости  $n(\omega,T)$ . Они становятся особенно заметными, если частота возбуждаемых межмолекулярных колебаний близка (но не обязательно совпадает) к полосе частот, в которой проводятся измерения методом THz-TDS. Таким образом, имеется определённое сходство предлагаемого в данной работе метода определения физического состояния с общеизвестным методом дифференциальной сканирующей калориметрии; различие заключается в методах регистрации возбуждения межмолекулярных колебаний.

Задача, сходная с рассматриваемой в данной работе, решалась для полимера полиоксиметилена в статье [9] с использованием во многом аналогичного подхода. В этой работе граничная точка определяется по особенностям в температурной зависимости показателя преломления n=n(T). Однако имеются и существенные различия между [9] и настоящей работой:

- 1) В исследованном в данной работе полипропилене отсутствуют водородные связи, сильно поглощающие излучение в терагерцовом диапазоне частот. В работе [9] именно поглощение, обусловленное водородными связями, приводит к сильной частотной зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  в терагерцовом диапазоне. Полипропилен относится к так называемом малопоглощающим полимерам, т. к. в нём отсутствуют водородные связи. Для таких полимеров коэффициент поглощения  $\alpha$  на частоте 1 ТГц обычно не превосходит  $0.5~{\rm cm}^{-1}$ .
- 2) Нами проанализированы два различных частично кристаллических стереоизомера полипропилена: изотактический полипропилен (ИПП) и синдиотактический полипропилен (СПП).
- 3) В данной работе определены температуры двух «критических» точек физических состояний (стеклование и плавление полимера), а также температура границы фазовых состояний точки кристаллизации.

Если при изменении температуры молекулярная система — полимер — проходит через граничную точку (с температурой  $T_{\rm G}, T_{\rm M}, T_{\rm C}$ ), то в материале появляются (или исчезают) определённые межмолекулярные колебания макромолекул. Если частота этих колебаний приходится на анализируемый диапазон частот, то прямое измерение спектра поглощения может свидетельствовать о прохождении граничной точки для полимера. Именно так можно было определить температуру  $T_{\rm G}$  для тефлона [2]. Если же частота возбуждаемых колебаний выше, чем диапазон измерений методом THz-TDS, то о наличии (или отсутствии) граничной точки можно судить по характеру температурной зависимости  $n(\omega,T)$ . Показатель преломления определяется суммой вкладов всех более высокочастотных резонансов или релаксационных процессов.

Кроме интереса с точки зрения материаловедения, эта работа может иметь прикладное значение. Оно связано с тем, что полипропилен используется как материал для окон высокочастотных приборов, линз в приборах терагерцового диапазона частот [10, с. 32; 11] и для разработки терагерцовых структурированных волноводов.

Стереоизомеры ИПП и СПП отличаются пространственным расположением метильных групп  ${\rm CH_3}$  в макромолекуле. Известно, что ИПП и СПП относятся к мелкокристаллическим полимерам, причём ИПП отличается большей степенью кристалличности по сравнению с СПП. Промышленный полипропилен обычно состоит на  $95\,\%$  из ИПП и  $5\,\%$  из СПП.

В принципе, с использованием специальных катализаторов [12], возможно создание аморф-

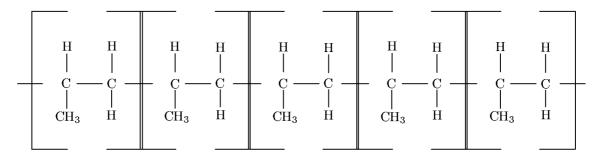


Рис. 1. Изотактический полипропилен (ИПП)

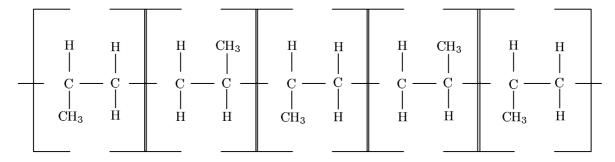


Рис. 2. Синдиотактический полипропилен (СПП)

ного полипропилена. Однако в данной работе он не исследовался. Отмечается, что аморфный полипропилен резко отличается по своим свойствам от кристаллического, стереорегулярного, и характеризуется свойствами, очень близкими к свойствам невулканизированного каучука [13]. Именно поэтому этот аморфный полимер не практичен.

Отметим основные отличительные свойства ИПП и СПП.

- 1) Для ИПП все группы CH<sub>3</sub> находятся по одну сторону от плоскости макромолекулярной цепи (см. рис. 1). Макромолекула ИПП имеет определённую третичную структуру; все группы CH<sub>3</sub> вдоль главной углеродной цепи располагаются по спирали.
- 2) Для СПП предполагается, что группы  $CH_3$  располагаются строго по разные стороны от плоскости макромолекулярной цепи (см. рис. 2). Плотность ИПП несколько больше, чем плотность СПП.

Стереоизомеры полипропилена определённой тактичности (ИПП и СПП) были синтезированы с использованием анса-металлоценов рац-Me<sub>2</sub>Si(4-Ph-2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>C(CpFlu)ZrCl<sub>2</sub>, активированных полиметилалюмоксаном, в среде жидкого пропилена при температуре  $60\,^{\circ}$ C по методу, описанному в работе [14].

Образцы, использовавшиеся для терагерцовых измерений, аналогично [2] изготавливались из исходного порошка с помощью гидравлического пресса (сила давления около 5 т) с откачкой воздуха при температуре, превышающей значение  $T_{\rm M}$  на  $10\,^{\circ}{\rm C}$ , в течении примерно 20 мин. Эти образцы представляли собой цилиндры с диаметром 12 мм и высотой порядка 15 мм.

Измеряемые образцы полимера закреплялись в латунном массивном держателе, который выполнял функции теплопередатчика и резервуара тепла. Для температуры ниже комнатной нижняя часть держателя помещалась в резервуар с жидким азотом, по мере выкипания азота температура плавно поднималась до комнатной. Для экспериментов с «высокими» температурами держатель, предварительно охлаждённый до  $-10\,^{\circ}$ С, помещался внутрь грелки, которая обеспечивала нагрев до температуры порядка  $200\,^{\circ}$ С. Были предприняты специальные меры для уменьшения содержания паров воды в атмосфере вокруг образца (камера спектрометра заполня-

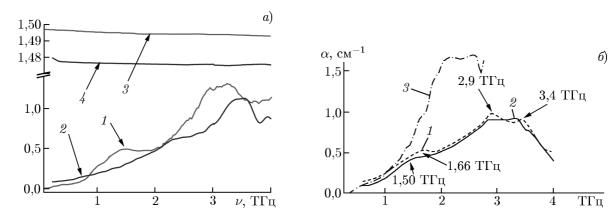


Рис. 3. Спектры коэффициентов поглощения (кривые 1,2) и показателя преломления (3,4) образцов ИПП (1,3) и СПП (2,4) при комнатной температуре, измеренные методом THz-TDS (a; значения коэффициента поглощения выражены в обратных сантиметрах). Спектры коэффициентов поглощения образцов ИПП при криогенной ( $15 \, \mathrm{K}$ , кривая 1), комнатной ( $293 \, \mathrm{K},2$ ) и высокой ( $453 \, \mathrm{K},3$ ) температурах; также указаны значения частот для пиков поглощения (6)

лась азотом). Каждое отдельное измерение в терагерцовом диапазоне частот занимало примерно 3 мин. За это время температура измеряемого образца менялась не более чем  $1\div 2$  °C. Температура, при которой проводилось измерение, регистрировалась термопарой, соприкасавшейся с краем образца. При смене направления изменения температуры (нагрев или охлаждение) наблюдался небольшой гистерезис, на  $3\div 5$  °C, связанный с различием температуры в центре и на краях образца.

Спектры коэффициента поглощения и показателя преломления образцов полипропилена при комнатной температуре (около  $22\,^{\circ}$ C) представлены на рис. 3a. Из рис. 3b видно, что спектр поглощения при изменении температуры от «гелиевой» до комнатной модифицируется несильно, значительными являются изменения при переходе к температуре плавления ( $453\,^{\circ}$ K).

Как отмечалось выше, все стереоизомеры полипропилена относятся к малопоглощающим полимерам. Из рис. 3a видно, что,  $\alpha(T=22\,^{\circ}\mathrm{C};\ \nu=1\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{u})=0,29\ \mathrm{cm}^{-1},\ \mathrm{T.}$  е. меньше  $1\ \mathrm{cm}^{-1}.$  В характерном терагерцовом диапазоне частот ИПП имеет 2 максимума поглощения (при  $\nu=1,5\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{u}$  и  $\nu=3,2\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{u}$ ). Для СПП наблюдается только максимум на частоте  $\nu=3,2\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{u}$ . Спектр показателей преломления в диапазоне  $0,1\div4,0\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{u}$  практически не меняется (см. рис. 3a). Это также свидетельствует о малом поглощении материала.

В справочнике [13] дана интерпретация всех наблюдаемых максимумов в спектре поглощения полипропилена в диапазоне  $3,2\div16$  ТГц. Сам спектр при комнатной температуре доступен в интернете [15]. Он был измерен с помощью фурье-спектрографа дальнего инфракрасного диапазона. Отметим, что эти максимумы интерпретируются как соответствующие межмолекулярным колебаниям, связывающим различные звенья макромолекул. В справочнике [16] максимум на частоте 3,2 ТГц интерпретируется как коррелированное совместное либрационное колебание, соответствующее вращению групп НС—СН3 вокруг связи С—С, относящейся к соседним звеньям макромолекулы [17, с. 68]. При комнатной температуре ( $T\approx20~^{\circ}$ C) полипропилен является мелкокристаллическим полимером, известна его кристаллическая структура [17, с. 68]. Это позволяет оценить соответствующее расстояние С—С (оно примерно равно  $d=4,27~^{\circ}$ A [16]). Для полипропилена поперечная скорость звука равна  $C_{\rm t}=1\,300~{\rm m/c}$  [18]. В работе [2] приводится формула для оценки частоты коррелированных колебаний:  $\nu_0\approx C_{\rm t}/d$  (в данном случае  $\nu_0=3,1\cdot10^{12}$  Гц). Эта формула основана на результатах статьи [19].

Согласно результатам наших измерений максимум в спектре поглощения на частоте 1,5 ТГц

наблюдается только для ИПП. Возможно, он связан с кристаллической структурой, характерной именно для полипропилена этой тактичности.

В настоящее время существуют определённые модели, описывающие диэлектрическую проницаемость полимеров в терагерцовом диапазоне частот. Согласно обзору [1] они связаны с так называемой быстрой ориентационной  $\beta$ -релаксацией. Для аморфных твёрдых материалов соответствующие спектры неплохо описываются в рамках модели Дебая. Согласно этой модели комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  содержит члены вида  $\Delta \varepsilon_j/(1+i\omega\tau_j)$ , где j номер соответствующей компоненты,  $\Delta \varepsilon_j$  изменение диэлектрической проницаемости за счёт релаксации,  $\tau_j$  время релаксации. Эта модель хорошо описывает движения малых полярных органических молекул, связанных с окружающей их аморфной средой водородными связями. Самые малые характерные времена этих движений могут доходить до сотен фемтосекунд [1], а большие времена достигают единиц микросекунд.

Для температур ниже температуры стеклования полимеров ( $T < T_{\rm G}$ ) во многих случаях работает так называемая модель  $\beta$ -релаксации Джохари—Голдстейна [20, 21]. Эта модель описывает коррелированные парные межмолекулярные колебания в диапазоне характерных частот от гигагерц до единиц терагерц. При этом явным образом учитывается то, что рассматриваемые молекулы в основном находятся внутри диффузионной клетки. Формулы, описывающие спектры диэлектрической релаксации в рамках модели Дебая и Джохари—Голдстейна [20], несколько отличаются. Согласно [22] именно последняя модель является универсальной, описывающей процессы стеклования для широкого набора характерных химических свойств и нанометровых размеров частиц материалов.

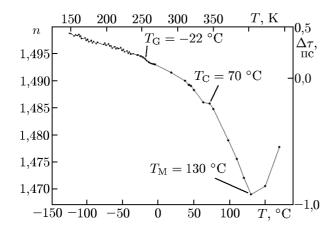
В используемом спектральном диапазоне  $(0,1\div4,0\ \mathrm{T}\Gamma\mathrm{n})$  для полипропилена виден вклад трёх процессов: медленной релаксации (её признак — аномальная дисперсия на низких частотах, характерное время релаксации — наносекунды) и двух широких резонансов, предположительно лоренцевской формы:  $\varepsilon(\nu) \approx A/(\nu_0^2 - \nu^2 + i\gamma\nu)$ . Для ИПП параметры этих резонансов из аппроксимации наших измерений таковы: центральные частоты  $\nu_0$  равны 1,50 и 3,17 ТГц, ширины  $\gamma$  равны 1,2 и 1,5 ТГц, амплитуды  $A/\nu_0^2$  равны 7,5 ·  $10^{-4}$  и 8,8 ·  $10^{-4}$  соответственно.

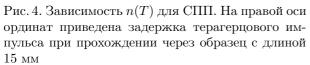
Обычно (см., например, [9, 20]) граничные температуры определяются из терагерцовых спектров поглощения. Однако из-за малого коэффициента поглощения в данном случае использовался другой приём. Регистрировалось изменение  $\Delta \tau$  времени запаздывания частотной составляющей терагерцового импульса (с длительностью порядка 1 пс) при прохождении образца. При неизменной геометрии эксперимента оно пропорционально изменению  $\Delta n$  коэффициента преломления материала.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости n(T); также показаны соответствующие значения  $\Delta \tau$ . Все изменения  $\Delta n$  обусловлены только вариацией температуры. Изменение плотности полимера (и длины образца) с температурой приводит к более крутому наклону зависимости задержки/фазы от температуры. В данной работе мы приводим результаты, полученные без учёта изменения размеров образца с температурой, т. к. эти изменения несущественны (при нагреве от -10 до 70 °C длина образца ИПП 15 мм увеличилась менее чем на 0.5 мм).

Критерием изменения длины оптического пути, который позволяет сопоставлять результаты для образцов с различной толщиной на выделенной частоте, является изменение набега фазы Ph(T):  $Ph(T) = \arg[\mathrm{Esig}(\nu_0,T)/\mathrm{Eref}(\nu_0)]$ , где  $\mathrm{Esig}(\nu_0,T)$  и  $\mathrm{Eref}(\nu_0)$  — комплексные спектры прошедшего через образец терагерцового излучения при температуре T и падающего излучения соответственно. Для определённости была выбрана частота  $\nu_0=1$  ТГц. Показатель преломления вычисляется из измерений следующим образом:

$$n(T) = 1 - \text{Ph}(T)[c/(2\pi\nu_0 d)] \approx n(T_0) + (\Delta\tau c/d),$$
 (3)





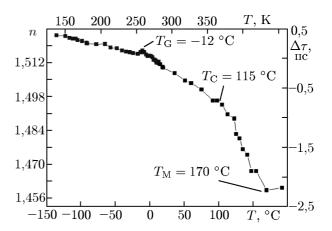


Рис. 5. Зависимость n(T) для ИПП. На правой оси ординат приведена задержка терагерцового импульса при прохождении через образец с длиной  $15~\mathrm{MM}$ 

Таблица 1. Данные о граничных температурах переходов

| Тактичность полимера | Вид                       | Измеренная      | Значения температуры |
|----------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|
|                      | граничной                 | в данной работе | из литературы, °С    |
|                      | температуры               | температура, °С |                      |
| ИПП                  | температура               | $-12 \pm 4$     | $-12 \pm 5  [23]$    |
|                      | стеклования $T_{ m G}$    |                 |                      |
| СПП                  |                           | $-22 \pm 4$     | −19 [23, точка Б]    |
| ИПП                  | температура               | $170 \pm 4$     | 160÷170 [13, 24]     |
|                      | плавления $T_{ m M}$      |                 |                      |
| СПП                  |                           | $130 \pm 4$     | 130 [25]             |
| ИПП                  | температура               | $70 \pm 4$      | 70 [16, c. 111]      |
|                      | кристаллизации $T_{ m C}$ |                 |                      |
| СПП                  |                           | $115 \pm 4$     | 125 [16, рис. 5–17]  |

где  $T_0 = 20\,^{\circ}$ С. Граничные температуры ( $T_{\rm G}$ ,  $T_{\rm C}$  и  $T_{\rm M}$ ) определяются графически (как точки экстремумов) или аналитически (как точки максимума второй производной  $\partial^2 n/\partial T^2$ ).

Исследовались образцы ИПП и СПП при температуре ниже и выше комнатной. Температура варьировалась примерно от 130 K до комнатной, равной 293 K (низкотемпературные измерения), либо от комнатной до  $T > T_{\rm M}$  (порядка  $180 \div 200\,^{\circ}{\rm C}$  — высокотемпературные измерения). Точность определения температур переходов предложенным методом составляет  $\pm 4\,^{\circ}{\rm C}$ .

Исходя из данных (см. рис. 4, 5), сопоставим полученные значения граничных температур с результатами работ, посвящённых этому же вопросу (см. табл. 1).

Эти данные согласуются с известным положением, что СПП — более мягкий материал по сравнению с ИПП. Резкое изменение производной  $\partial n/\partial T$  в точке плавления связано с общеизвестным резким изменением плотности в этой точке.

Итак, в данной работе подробно исследован терагерцовый спектр полипропилена и показано, что измерения спектра преломления прозрачных полимеров в терагерцовом диапазоне частот можно использовать для определения граничных точек физических и фазовых состояний полимеров. Получена косвенная информация о характере межмолекулярных движений в полипропилене на основе выявленных максимумов в спектре поглощения на частотах 1,5 и 3,2 ТГц. Известный пик на частоте 3,2 ТГц связан с либрационными колебаниями соседних звеньев макромолекулы [26], для СПП он смещён до частоты 3,5 ТГц. При понижении температуры до гелиевой проявляется двойная (на частотах 2,9 и 3,4 ТГц) структура этого пика. Пик на 1,5 ТГц [27] присущ только ИПП, при гелиевой температуре он смещается до 1,7 ТГц. Мы предполагаем, что этот пик связан с кристаллической структурой полипропилена, различной для ИПП и СПП.

Авторы благодарят В. И. Соколова за полезное обсуждение и Д. А. Сапожникова за проведение измерений ИПП при гелиевых температурах. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14–29–08265).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Parrot E. P. J., Zeitler J. A. // Appl. Spectroscopy. 2015. V. 69, No. 1. P. 1.
- 2. Китай М. С., Назаров М. М., Сапожников Д. А. и др. // Изв. вузов. Радиофизика. 2014. Т. 57, N 12. С. 984.
- 3. Назаров М. М., Шкуринов А. П., Кулешов Е. А., Тучин В. В. // Квантовая электроника. 2008. Т. 38,  $\mathbb{N}$  7. С. 647.
- 4. Китай М. С., Назаров М. М., Недорезова П. М., Шкуринов А. П. // X Всеросс. семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн. Тез. докл. Нижний Новгород, 1—4 марта 2016 года. С. 29.
- 5. Мозуленко Л. М., Беушев А. А., Беушева О. С. Структура, фазовые и физические состояния и переходы полимеров. Барнаул: Изд. Алтайского ГТУ, 2009. С. 94.
- 6. Жирнов А. Е., Аржаков М. С. Структура полимеров. М.: Изд. МГУ, 2013. С. 41.
- 7. Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М.: Изд. МГУ, 2009. С. 42.
- 8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
- 9. Wietzke S., Jansen C., Jung T., et al. // Opt. Express. 2009. V. 17, No. 21. P. 19006.
- 10. Инфракрасная и терагерцовая спектроскопия с временным разрешением неравновесной динамики носителей заряда в полупроводниках с использованием излучения лазеров на свободных электронах. Отчёт ИФМ РАН по гос. контракту 14.616.21.0008. 2014.
- 11. Ведерников В. М., Дутов П. М., Кокарев А. И. и др. // Автометрия. 2010. Т. 46, № 4. С. 84.
- 12. Недорезова П. М., Ковальчук А. А., Аладышев А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т. 50, № 11. С. 1.
- 13. http://www.ngpedia.ru/id283066p1.html.
- 14. Недорезова П. М., Цветкова В. И., Аладышев А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2001. Т. 43. С. 605.
- $15. \ https://istina.msu.ru/media/publications/article/4d8/3e3/10671225/Kollektivnaya\_monografiya\_Sovremennyie\_lazerno-informatsionnyie\_tehnologii\_M-Interkontakt\_Nauka\_2014\_758-785.pdf\,.$
- 16. http://chem21.info/info/521401/.
- 17. Амброж И. Полипропилен. Л.: Изд. Химия, 1967. 316 с.
- 18. Bruce H., Jarzynski J. Polymer sounds speed and elastic constants. Report 72-269. National Technical Information Service. US Department of Commerce. 1972. P. 6.
- 19. Рыжов В. А., Берштейн В. А. // Физика твёрдого тела. 2008. Т. 50, № 10. С. 1 901.
- 20. Ngai K. L., Lunkenheimer P., Leon C., et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115, No. 3. P. 1405.
- 21. Ngai K. L., Capaciolli S., Prevosto D., et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 12502.
- 22. Sibik J., Zeitler J. A. // Phylosophical Magazine. 2015. V. 96, No. 7–9. P. 842.

- 23. Цветкова Л. Я., Смирнова Н. Н., Быкова Т. А. и др. // Вестник ННГУ. Серия «Химия». 2008. № 5. С. 68.
- 24. http://plastinfo.ru/information/articles/52/.
- 25. Ахманов А. С., Ангелуц А. А., Балакин А. В. Терагерцовая оптоэлектроника и её применения // Современные лазерно-информационные технологии / Под ред. В. Я. Панченко, Ф. М. Лебедева. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 752.
- 26. Bershtein V. A., Ryzhov V. A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 54.
- 27. Ayers S., Davies G. J., Haigh J., et al. // Proc. IEE. 1974. V. 121, No. 11. P. 1447.

Поступила в редакцию 20 июня 2016 г.; принята в печать 13 февраля 2017 г.

## DETERMINATION OF THE BOUNDARY TRANSITION TEMPERATURES IN POLYPROPYLENE ON THE BASIS OF MEASUREMENTS IN THE TERAHERTZ FREQUENCY BAND

M. S. Kitai, M. M. Nazarov, P. M. Nedorezova, and A. P. Shkurinov

We propose a method for determination of the boundary temperatures of transitions in the structure of polymers by means of analyzing the refraction index of these materials in the terahertz frequency band. The temperatures of glass transition, crystallization, and melting are determined experimentally for isotactic and syndiotactic polypropylenes. Such polymers have low absorption coefficients in the terahertz frequency band. The character of intermolecular oscillations of the macromolecules, which are active in polymer spectra in this frequency band.