

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КАУЧУКА НАИРИТ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ю. А. РАПЯН, А. А. МАРТИРОСЯН, П. А. БЕЗИРГАНЯН

Показано, что для характеристики степени кристалличности полимерных веществ более правильным является метод относительной степени кристалличности.

Рентгеновским методом определена относительная степень кристалличности каучуков Наирит, имеющих разные температуры полимеризации.

Показано, что относительная степень кристалличности уменьшается с увеличением температуры полимеризации, и для образцов, заподимеризованных при 15, 35, 55°C, она равна 75, 40, 5%, соответственно.

Рентгенографический метод определения абсолютной степени кристалличности основан на измерении соотношения интенсивностей дифракционных максимумов, соответствующих аморфной и кристаллической фазам, т. е. о степени кристалличности можно судить по отношению суммарной интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к интенсивности аморфного гало плюс интенсивность диффузного фона [1—2]. Наиболее серьезным недостатком этого метода является неоднозначность выделения на рентгенограмме интенсивностей, соответствующих аморфной и кристаллической фазам. Кроме того, на рентгенограмме полимеров, как правило, наблюдается сильный общий фон, интенсивность которого постепенно уменьшается с ростом угла рассеяния. Оценка интенсивности фона на рентгенограммах полимера является сложной задачей и может быть проведена очень приблизительно.

Далее, известно, что с изменением толщины данного изучаемого образца [3] изменяется отношение $\frac{J_k}{J_a}$, где J_k — интегральная интенсивность дифракционных колец (обусловленная кристалличностью), J_a — интегральная интенсивность диффузного гало (обусловленная аморфной составляющей образца).

Другой рентгенографический метод нахождения степени кристалличности заключается в определении ее относительной величины. Один из исследуемых образцов принимается за 100% кристаллическим, а другой за 100% аморфным. Остальные образцы сравниваются с ними. Такое определение относительной степени кристалличности для данного ряда полимерных систем дает достаточно надежную характеристику кристалличности, так как при определении относительной кристалличности исключается ошибка, вносимая толщиной образца. В данной работе описаны результаты определения относительной степени

кристалличности хлоропrenoвых каучуков Наирит в зависимости от температуры полимеризации.

Методика работы

Исследовались образцы хлоропrenoвых каучуков Наирит, запoлимеризованных при температурах от 0°C до 75°C с интервалом в 5°C. Здесь же приводятся лишь результаты исследований образцов, запoлимеризованных при 0, 15, 35, 55 и 75°C, где различия в кристалличности уже существенны. Методика приготовления пленок была описана в работе [4]; все исследования проведены при комнатной температуре. От приготовленных пленок получались рентгенограммы на аппарате УРС-60. Использовалось медное излучение и никелевый фильтр. Рентгенограммы микрофотометрировались в радиальном направлении дифракционных колец на микрофотометре МФ-4 (масштаб — 4:1, длина щели — 10 мм, ширина щели — 0,4 мм, скорость движения столика — 40 мм/сек). Интервал углов микрофотометрирования должен быть по возможности широким, чтобы охватить большее количество дифракционных максимумов. Для всех образцов микрофотометрические кривые определялись в пределах углов от $2\theta = 4^\circ$ до $2\theta = 40,5^\circ$. Микрофотометрические кривые были получены для образцов, принимаемых полностью аморфными, и для образцов, принимаемых полностью кристаллическими, а также для образцов с искомой степенью кристалличности.

Чтобы не вносить в расчеты определенной поправки, следует нормализовать условия эксперимента, а именно, добиться одинакового затемнения рентгеновских пленок. Для обеспечения условий нормализации экспозиция, режим, процесс обработки и тип рентгеновской пленки поддерживались постоянными.

Полученные результаты и их обсуждение

Как известно [3], с понижением температуры полимеризации возрастает степень кристалличности (на рентгенограмме появляются четко выраженные кольца). Из анализа рентгенограмм, полученных от образцов Наирита, запoлимеризованных при 0, 15, 35, 55 и 75°C (рис. 1а, б, в, г и д соответственно) видно, что самую высокую кристалличность имеет образец, запoлимеризованный при 0°C, а самую низкую — образец, запoлимеризованный при 75°C. Для определения относительной кристалличности нами было принято, что образец, запoлимеризованный при 0°C — 100% кристаллический, а образец, запoлимеризованный при 75°C, на 100% аморфный.

Расчеты интегральных интенсивностей проводились многократно для каждой из микрофотометрических кривых с помощью планиметра. Полученные данные усреднялись.

Результаты расчетов интегральных интенсивностей и относительной степени кристалличности приведены в таблице.

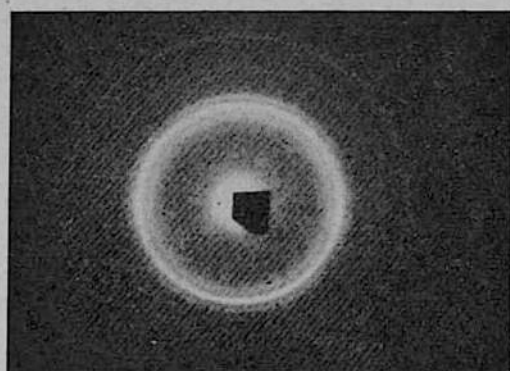


Рис. 1а.

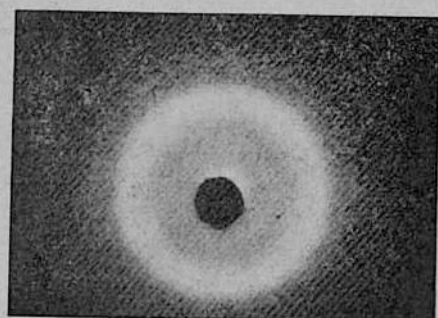


Рис. 1б.

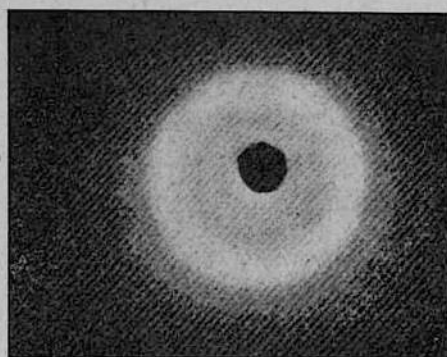


Рис. 1в.

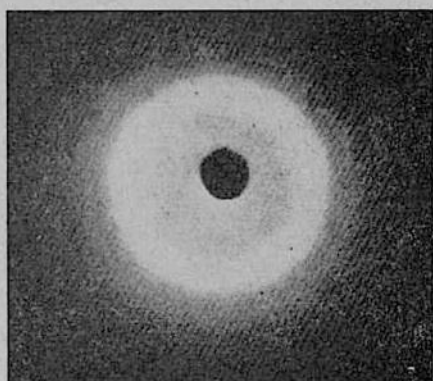


Рис. 1г.

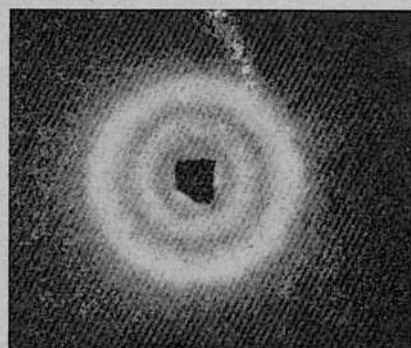


Рис. 1д.

Рис. 1а, б, в, г, д — рентгенограммы Наипригов, запolyмepизованных при температурах 0, 15, 35, 55 и 75°C соответственно.

Таблица

Температура ($^{\circ}\text{C}$) полимеризации	0	15	35	55	75
Интегральная интенсивность (мл^2)	1030	870	780	420	330
Относительная степень кристал. в %	100	77	64	13	0

Микрофотометрические кривые образцов, заполимеризованных при 0, 15, 35, 55 и 75°C , приведены на рис. 2а, б, в, г и д (соответственно).

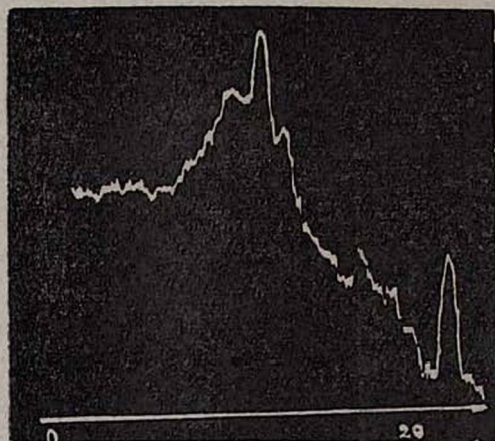


Рис. 2а.

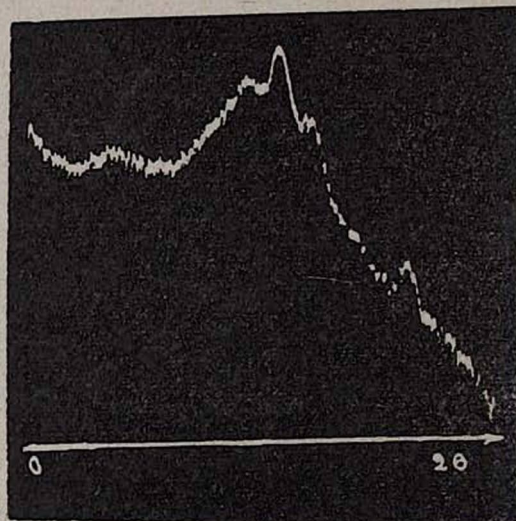


Рис. 2б.

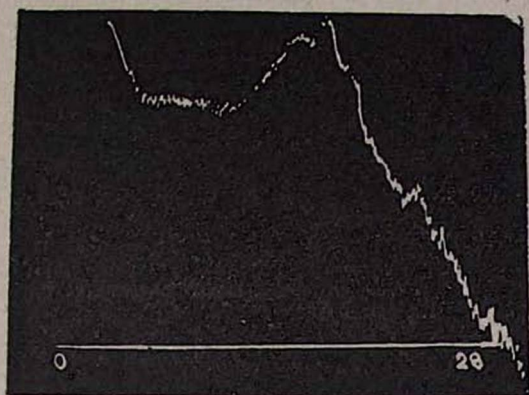


Рис. 2в.

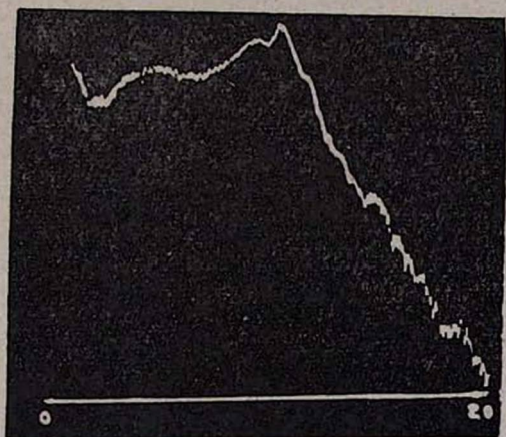


Рис. 2г.

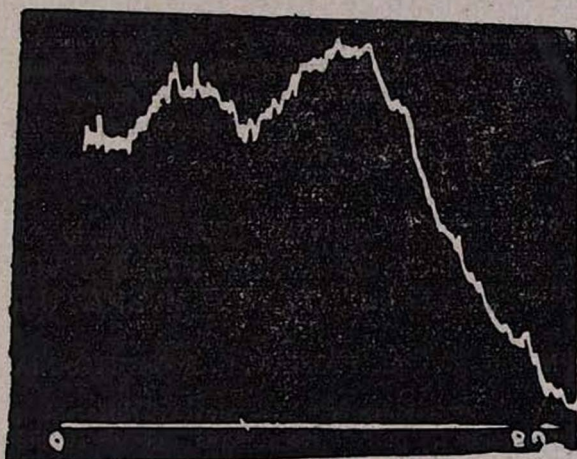


Рис. 2д.

Рис. 2а, б, в, г, д — микрофотометрические кривые рентгенограмм образцов, заполимеризованных при 0, 15, 35, 55 и 75°C соответственно.

Расчеты относительной степени кристалличности проводились по формуле [2]

$$A = \frac{J_u - J_a}{J_c - J_a} + B,$$

где J_a — интегральная интенсивность полностью аморфного образца в интервале углов $4-40^\circ$, J_u — интегральная интенсивность образца с искомой степенью кристалличности в том же интервале углов, J_c — интенсивность полностью кристаллического образца в том же интервале углов, B — фактор, обусловленный условием нормализации (при правильной нормализации $B = 0$).

Ереванский государственный медицинский институт,
Ереванский государственный университет

Поступила 2.III.19 72

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. L. Matthews, H. S. Pelser, R. B. Richards, Acta Cryst., 2, 85 (1959).
2. P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 4, 714 (1949).
3. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапян, П. А. Безиригян, Докл. АН АрмССР, XI, 4, 216 (1965).
4. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапян, П. А. Безиригян, Высok. соед., A9, 545 (1967).

ՏԱՐԱԲԵՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԿԱՄ ՆԱԻՐԻՏ ԿԱՌՉՈՒԿԻ ՀԱՐԱՐԵՐԱԿԱՆ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

ՅՈՒ. Ա. ԻԱՓՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Պ. Հ. ԲԵԶԻՐԳՅԱՆՆ

Ցույց է տրված, որ պոլիմերային նյութերի բյուրեղայնության աստիճանը որոշելու համար ավելի նպատակահարմար է օգտվել բյուրեղայնության հարաբերական արժեքից: Բերված են ռենտգենյան մեթոդով տարբեր շերտաստիճաններում պոլիմերիզացված նաիրիտ կաուչուկի հարաբերական բյուրեղայնության աստիճանի որոշման արդյունքները: Ցույց է տրված, որ հարաբերական բյուրեղայնության աստիճանը փոքրանում է պոլիմերիզացիայի շերտաստիճանի աճման զուգընթաց: Ռենտգենյան դիֆրակցիոն պատկերներից ստացված թանալական հաշվումները ցույց են տալիս, որ երբ 0°C -ում պոլիմերիզացված նմուշը համարվում է 100% բյուրեղային, ապա 15, 35, 55°C շերտաստիճաններում պոլիմերիզացված նմուշները համապատասխանաբար ունեն 75, 40 և 5% բյուրեղայնություն:

THE DETERMINATION OF THE RELATIVE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF NAIRIT RUBBER WITH DIFFERENT POLYMERIZATION TEMPERATURES

Yu. A. RAPIAN, A. A. MARTIROSIAN, P. A. BESIRGANIAN

The relative degree of crystallinity of Nairit having different polymerization temperatures has been determined. The relative degree of crystallinity diminishes with the increase of the polymerization temperature and equals to 75, 40 and 5% for patterns with 15, 35 and 55°C polymerization temperatures respectively.