

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 9

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

1964

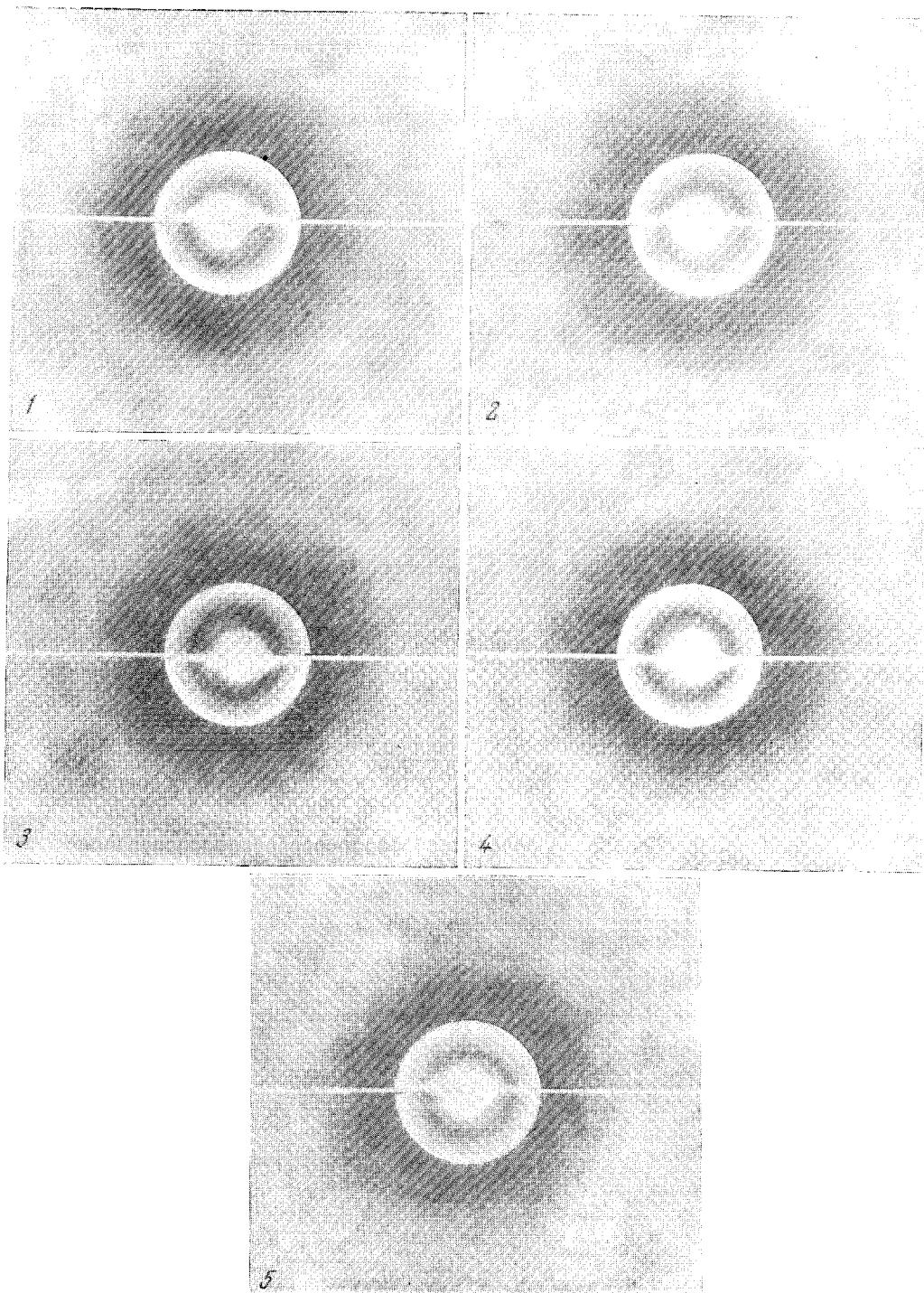
1964

1964

1964

1964

1964



Рентгенограммы исследованных сополимеров:

1 — гомополимер ММА; 2 — сополимер с содержанием фосфора 2,5%; 3 — то же, 3,9%; 4 — то же, 8,8%; 5 — то же, 10,8%

исследования кристалличности полученных образцов в зависимости от содержания фосфора в макромолекуле.

Физико-химические свойства и содержание фосфора в исследованных образцах приведено в табл. 1.

Экспериментальная часть

Показатель кристалличности определен методом Германса — Вайдингера [10, 11]. Рентгенограммы получены при помощи микрокамеры Гоппеля [12] с полиэтиленовой пленкой в качестве эталона при излучении $\text{CuK}\alpha$. Время экспозиции при съемке рентгенограмм при напряжении 30 кв и анодном токе 17 ма было равно 5,5 часа. Диаметр образца 1,2 мм, диаметр коллиматора 1,2 мм. Расстояние негатива — образец 82 мм. Для каждого образца снято 3 рентгенограммы (рисунок). Рентгенограммы фотометрированы радиально при помощи микрофотометра Цейса М-2 с делениями в 0,1 мм.

На основе полученных данных построен график почернения негатива (D) как функция расстояния от середины рентгенограммы ($r(0)$). Фон негатива от дисперсии рентгеновских лучей молекулами воздуха и инкогерентного излучения отрезан касательной к минимуму графика.

Показатель кристалличности (K) определен по формуле:

$$K = \frac{F}{R_p} \cdot 10^2,$$

где F — поверхность под кривой почернения негатива, R_p — максимальное почернение эталонного рефлекса (полиэтиленовой пленки).

Обсуждение результатов

Из полученных рентгенограмм (см. рисунок) и данных, приведенных в табл. 2, следует, что исследованные фосфорорганические сopolимеры имеют низкую степень упорядоченности молекул. Подтверждено, что показатель кристалличности (K) для этих сopolимеров уменьшается с увеличением содержания фосфора в макромолекулах, что хорошо совпадает с данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 2
Показатели кристалличности

Образец, №	Образец	Среднее значение поверхности испытываемого рефлекса	Среднее почернение относительного рефлекса	Показатель кристалличности
1	Гомополимер ММА	353,3	73,2	482,8
2	Сopolимер с содержанием фосфора 2,5%	335,0	56,6	591,9
3	То же, 3,9%	344,3	72,0	478,2
4	» 8,8%	206,3	71,8	287,3
5	» 10,8%	174,3	58,1	300,0

Относительно низкие показатели кристалличности являются следствием отсутствия симметрии в структуре макромолекулярных цепей фосфорорганических сopolимеров. Кроме отсутствия геометрической симметрии, что обусловлено строением цепи, эти сopolимеры не имеют симметрии повторяемости, что вызвано различной реакционной способностью ММА ($r_1 = 6,7$) и ФДХФ ($r_2 = 0,1$) [9]. Вследствие такой большой разницы реакционной способности мономеров, во время реакции изменяется их относительная концентрация, и, таким образом, на последней стадии процесса сopolимеризации значительно увеличивается концентрация ФДХФ. ФДХФ обладает способностью «захватывать» свободные радикалы и в связи с этим происходит увеличение его концентрации в реакционной смеси,

что способствует образованию макромолекул с низким коэффициентом полимеризации. Макромолекулы этого типа не образуют больших упорядоченных агрегатов и поэтому их показатель кристалличности не может быть большим.

Выводы

1. Сополимеры метилметакрилата с фенилдихлорофосфином обладают очень низкой кристалличностью.
2. Показатель кристалличности уменьшается с увеличением содержания фосфора в макромолекуле.

Лодзинский политехнический институт
Польша

Поступила в редакцию
19 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Patet, P. Derst, Angew. Chem., **71**, 105, 1959.
2. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. C. H. Bamford et al., The kinetic of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
4. J. Pellenon, J. Polymer Sci., **43**, 577, 1960.
5. A. D. F. Toy, Mod. Plast., **24**, 226, 1947.
6. A. Bogusiewiec, B. Łaszkiewicz, Roczn. Chem., **36**, 362, 1962.
7. A. D. T. Toy, R. S. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2191, 1954.
8. J. Kennedy, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 465, 1958.
9. B. Łaszkiewicz, Диссертация, Лодзинский политехнический институт, Лодзь, 1964 г.
10. P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Phys., **19**, 491, 1948.
11. P. H. Hermans, A. Weidinger, Kolloid-Z., **115**, 103, 1949.
12. J. M. Goppel, Appl. Scient. Res., **1**, 18, 1947.

DETERMINATION OF THE CRYSTALLINITY OF METHYL METHACRYLATE — PHENYLDICHLOROPHOSPHINE COPOLYMERS

B. Laszkiewicz, A. Włochowicz

Summary

The crystallinity index of methyl methacrylate and phenyldichlorophosphine containing 2,5 to 10,8% phosphorus has been determined by X-ray methods. The crystallinity index was found to diminish with increase in the phosphorus content of the macromolecule.