

УДК 678.01:53+678.743+678.745

О РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ В РАДИАЦИОННОХЛОРИРОВАННОМ
И СУЛЬФОХЛОРИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Р. В. Джагацянян, В. А. Соколов, Л. Г. Хроменков,
Б. М. Королев

Вопросы хлорирования и сульфохлорирования полиэтилена и полипропилена изучали довольно интенсивно [1—5]. Однако многое в этих процессах остается еще неясным.

Не совсем понятно, например, как меняется кристалличность полиэтилена при хлорировании его в твердой фазе без применения растворителей, так как обычно исследовали процессы хлорирования и сульфохлорирования в растворе или суспензии.

Применение рентгеноструктурного анализа к исследованию процессов хлорирования встречает ряд трудностей. Так, при хлорировании атомы хлора резко увеличивают поглощение рентгеновских лучей в хлорированном полиэтилене. Продукты хлорирования, как правило, не дают собственной дифракционной картины и поэтому исследования продуктов хлорирования обычно проводят методом ИК-спектроскопии [1], которая не всегда позволяет получить исчерпывающие данные о кристаллической структуре хлорированного образца.

Основная задача данной работы заключалась в определении степени кристалличности образцов полиэтилена, хлорированных и сульфохлорированных в твердой фазе без применения растворителей под действием проникающей радиации, испускаемой источником излучения Co^{60} [10].

Методика измерения кристалличности
для хлорированных образцов

Для измерения степени кристалличности в полимерах обычно сравнивают интенсивность кристаллического пика с интенсивностью аморфного гало [6, 7], или интенсивность аморфного гало при комнатной температуре с интенсивностью этого же гало в расплавленном образце [8].

Эти методы оказываются непригодными для хлорированных образцов полиэтилена, так как отсутствует такой удобный критерий для аморфной фазы, как диффузное гало, ибо продукты хлорирования не дают каких-либо четко выраженных гало

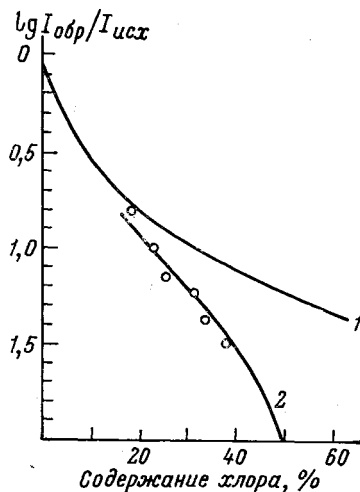


Рис. 1. 1 — Уменьшение интенсивности пика с ростом содержания хлора за счет поглощения рентгеновских лучей, 2 — изменение интенсивности кристаллического пика за счет перехода двух CH_2 -групп на каждый атом хлора из кристаллической фазы в аморфную

Зависимость интенсивности пика (110) от содержания Cl и S

Опыт, №	Содержание хлора, %	Содержание серы, %	Высота пика (110)	Условия хлорирования и мол. вес исходного полиэтилена
1	0	—	260	Радиационное хлорирование в водной суспензии. Хлорирующий агент — Cl ₂ . Мол. вес 200 000
	3	—	240	
	8,5	—	135	
	12	—	82	
	18,7	—	40	
	38	—	8	
2	0	—	112	Радиационное сульфохлорирование в твердой фазе. Мол. вес 240 000
	6	—	63	
	19	6,7	10	
3а	22,4	0,83	5,6	То же. Мол. вес 100 000
	23,9	1,37	4,1	
	24,0	1,37	3,8	
	32,1	1,43	2,5	
	30	1,0	2,7	
	17,1	1,25	8,2	
	17,7	1,0	8,7	
	19	1,5	7,2	
	16,2	8,5	6,3	
3в	0	—	56	Радиационное хлорирование в водной суспензии. Мол. вес. 100 000
	3	—	41	
	16,3	—	11	
	18,7	—	8,7	
	23,0	—	5,2	
	27,1	—	3,6	
	38	—	2,5	
4	0	—	8	То же. Полиметилен из диазометана
	16	—	1,8	
5	0	—	475	Хлорирование в суспензии с CCl ₄ (неполное растворение) под действием УФ-излучения газообразным хлором
	38	—	37	
	62	—	10	

и интерференционных пиков. Равномерный фон, получающийся от продуктов хлорирования, очень трудно выделить из общей дифракционной картины, и единственным критерием кристалличности остаются кристаллические пики полиэтилена.

Однако очень трудно по абсолютной интенсивности кристаллического пика определить количество кристаллической фазы, поэтому в качестве меры кристалличности лучше использовать отношение интенсивностей пика (110) в хлорированном образце к интенсивности того же пика в исходном полиэтилене. При этом необходимо учитывать явление поглощения рентгеновских лучей в образце. Вводя соответствующую поправку на поглощение, по соотношению интенсивностей хлорированного и нехлорированного образцов можно получить отношение кристаллических фаз в этих образцах, так как при хлорировании в твердой фазе (без растворителя) единственной кристаллической фазой является полиэтилен, продукты же хлорирования, как не дающие интерференций, следует отнести к аморфной фазе.

Используемая в данной работе методика сводится к следующему. а. Подсчитывают линейные коэффициенты поглощения для хлорированных образцов полиэтилена. При работе на отражение в достаточно толстых образцах интенсивность, измеренная на дифрактометре, обратно пропорциональна линейному коэффициенту поглощения образца, поэтому по полученным значениям линейных коэффициентов поглощения возможно построить график в координатах $\lg I_{обр} / I_{исх}$ — содержание хлора (рис. 1). б. На график наносят экспериментальные значения интенсивностей для хлорированных образцов. в. По положению экспериментальных точек для хлорированных образцов относительно расчетной кривой определяют степень кристалличности.

Расчетная кривая 1 (рис. 1) иллюстрирует уменьшение интенсивности кристаллического пика (110) для полиэтилена с ростом содержания хлора в хлорированном образце за счет увеличения поглощения рентгеновских лучей. Экспериментальные точки могут не совпадать с расчетной кривой поглощения лишь в случае, если при хлорировании происходит изменение степени кристалличности, а поэтому по разности логарифмов для экспериментальных точек и расчетной кривой определяется изменение степени кристалличности в хлорированном образце по сравнению с исходным полиэтиленом.

Экспериментальные данные

Измерения проводили на отечественном дифрактометре УРС-50И. Излучение — $\text{CuK}\alpha$, фильтр — Ni толщиной 20 μ . Скорость движения счетчика 1 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток толщиной 2 мм. Измеряли высоты дифракционных пиков (110) полиэтилена над фоном. Данные измерений приведены в таблице и на рис. 2.

Обсуждение результатов

Спектры исходного полиэтилена и хлорированного до 27% (рис. 3) отличаются друг от друга лишь уменьшением интенсивности пиков для хлорированного образца. Положение дифракционных линий при хлориро-

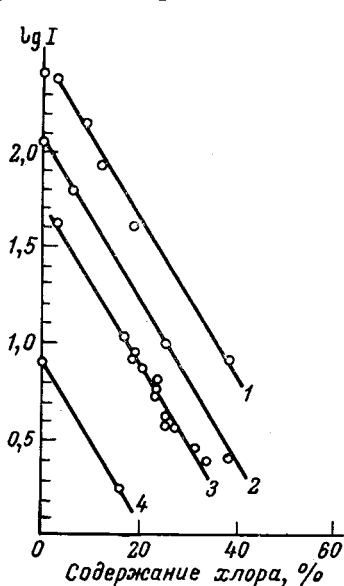


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности пика (110) для хлорированных образцов от содержания хлора

Цифры на кривых — номера опытов

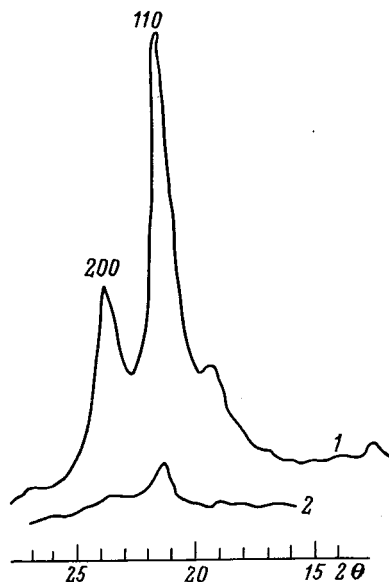


Рис. 3

Рис. 3. Спектры исходного (1) и хлорированного (2) полиэтилена

вании не меняется, не появляется и новых линий, которые можно было бы приписать хлорированной фазе. Уменьшение же интенсивности пиков весьма заметное и обусловлено как увеличением коэффициента поглощения рентгеновских лучей в хлорированном образце, так и уменьшением количества кристаллической фазы в нем, потому что часть образца составляют продукты хлорирования, не дающие собственной дифракционной картины.

Отсутствие дополнительных пиков и изменений в соотношении интенсивностей присутствующих пиков, вероятно, показывает, что атомы хлора располагаются хаотически, а потому и не принимают участия в интерференции. При хлорировании в жидкой фазе такие структурные изменения обнаружены [3, 4]. В рассматриваемом случае в силу малой подвижности частиц возможно лишь разрушение кристаллической фазы в результате внедрения в нее атомов хлора и групп — SO_2Cl , т. е. переход кристаллической фазы в аморфную. Поэтому для определения кристаллической фазы удобно использовать дифракционные пики (110) и (200) полиэтилена. По мере перехода части кристаллической фазы в аморфную интенсивность этих пиков уменьшается и, таким образом, по высоте этих пиков можно судить о количестве кристаллической фазы в хлорированном образце.

При хлорировании и сульфохлорировании резко увеличивается поглощение рентгеновских лучей в образце. Учет этого поглощения для ди-

фрактометра производился по формуле:

$$\frac{I_{\text{хлор}}}{I_{\text{ПЭ}}} = \frac{\mu_{\text{ПЭ}}}{\mu_{\text{хлор}}} \cdot \frac{Q_{\text{хлор}}}{Q_{\text{ПЭ}}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{хлор}}$ — интенсивность кристаллического пика (110) для хлорированного образца, $I_{\text{ПЭ}}$ — интенсивность пика (110) для исходного полиэтилена, $\mu_{\text{хлор}}$ — линейный коэффициент поглощения для хлорированного образца, $\mu_{\text{ПЭ}}$ — линейный коэффициент поглощения для исходного полиэтилена, $Q_{\text{хлор}}$ — количество кристаллической фазы в хлорированном образце, $Q_{\text{ПЭ}}$ — количество кристаллической фазы в исходном полиэтилене.

Коэффициент поглощения ($\mu_{\text{хлор}}$) определяется из уравнения:

$$\frac{\mu_{\text{хлор}}}{\rho_{\text{хлор}}} = (1 - x) \frac{\mu_{\text{ПЭ}}}{\rho_{\text{ПЭ}}} + x \frac{\mu_{\text{хлор}}}{\rho_{\text{хлор}}}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{хлор}}$ — плотность хлорированного образца, $\rho_{\text{ПЭ}}$ — плотность исходного полиэтилена, $\mu_{\text{хлор}}/\rho_{\text{хлор}}$ — массовый коэффициент поглощения для хлора, x — весовая часть образца, приходящаяся на хлор.

Плотности для хлорированных образцов измеряли пикнометром (рис. 4).

Подсчет поглощения для сульфохлорированных образцов может производиться по этим же формулам, если

учесть, что сера — сосед хлора по периодической системе Менделеева и, следовательно, имеет близкий коэффициент поглощения. Следует лишь в формулу (2) подставить суммарное содержание хлора и серы.

Результаты подсчетов $\mu_{\text{хлор}}/\mu_{\text{ПЭ}}$ при различном содержании хлора приведены на рис. 1. При построении кривой 1 принималось, что содержание кристаллической фазы при хлорировании не меняется, т. е. $Q_{\text{хлор}}/Q_{\text{ПЭ}} = 1$. Кривая 2 построена в предположении, что количество кристаллической фазы $Q_{\text{хлор}}/Q_{\text{ПЭ}}$ при хлорировании уменьшается таким образом, что на каждый атом хлора из кристаллической фазы извлекаются 2СН_2 -звена. Подсчет производился по формуле:

$$\frac{Q_{\text{хлор}}}{Q_{\text{ПЭ}}} = \frac{(1 - x) - x \cdot \frac{27}{35,5}}{\rho_{\text{обр}}} : V_{\text{обр}} = \frac{V}{V_{\text{обр}}},$$

где V — объем непрохлорированной части полиэтилена, т. е. объем хлорированного образца за вычетом объема, занимаемого аморфными продуктами хлорирования в виде $(\text{СН}_2\text{СНCl})_n$, $V_{\text{обр}}$ — удельный объем хлорированного образца, x — весовая доля хлора в образце, $\rho_{\text{ПЭ}}$ — плотность исходного полиэтилена.

Сопоставление экспериментальных данных для хлорированных и сульфохлорированных образцов с расчетными кривыми 1 и 2 (рис. 1) показывает, что при хлорировании кристаллическость падает. Кривая 2 хорошо совпадает с экспериментальными точками, т. е. хлорирование ведет к образованию поливинилхлоридной структуры.

Из измерений плотности хлорированных образцов полиэтилена также следует, что каждый хлорированный образец состоит как бы из смеси некоторого количества поливинилхлорида и непрореагировавшего с хлором полиэтилена.

Так как изменение плотности для хлорированных образцов происходит по линейному закону (рис. 4) и крайними точками этой прямой являются полиэтилен и поливинилхлорид, то хлорирование можно рассматривать как переход части полиэтилена в результате хлорирования в поливинилхлорид. Конечно, надо учитывать, что смесь эта неразделима, ибо одна и та же макромолекула может состоять из полиэтиленовых и поливинилхлоридных фрагментов. ИК-спектры для хлорированного полиэтилена также подтверждают наличие поливинилхлорида в хлорированных образцах [9].

Для сульфохлорирования экспериментальные точки также ложатся на кривую 2 (рис. 1) при условии, что вместо процентного содержания хлора берется сумма хлор + сера.

Соотношение между кристаллической и аморфной фазами полиэтилена (без учета продуктов хлорирования) при хлорировании почти не изменяется, т. е. перехода части кристаллической фазы в аморфную не наблюдается. При сульфохлорировании (образец 16% хлора и 8,5% серы) наблюдается относительный рост аморфного гало.

Это можно толковать двояко: а) при сульфохлорировании часть кристаллической фазы переходит в аморфную; б) SO_2Cl -группа входит преимущественно в аморфную фазу, увеличивая тем самым долю рассеяния этой фазой в общей дифракционной картине образца. Отдать предпочтение какому-либо одному из этих предположений не представляется возможным, т. к. нужны дополнительные данные.

Любопытно также отметить, что степень кристалличности при хлорировании в суспензии в CCl_4 (неполное растворение) сохраняется в большей степени, чем при хлорировании в твердой фазе (без растворителя). Объяснение здесь, по-видимому, такое: процесс хлорирования в более подвижной среде идет глубже — до $(\text{CHCl})_n$ и, таким образом, каждый атом хлора исключает из кристаллической фазы лишь одно звено CH_2 вместо двух для твердофазного хлорирования.

Выводы

1. Степень кристалличности полиэтилена при радиационном хлорировании в твердой фазе понижается с ростом содержания хлора.
2. Предельным продуктом хлорирования в твердой фазе является по-видимому, аморфный поливинилхлорид.
3. Сульфохлорирование полиэтилена понижает степень кристалличности в такой же мере, как и хлорирование.

Поступила в редакцию
4 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Адылов, И. Ф. Лещева, Д. Е. Ильина, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Нефтехимия, 3, 82, 1963.
2. T. Campbell, D. Luman, J. Polymer Sci., 55, 169, 1961.
3. P. Swan, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
4. В. П. Шибаев, Н. А. Плата, Р. К. Грушина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 23, 1964.
5. P. Morgan, Industr. and Engng. Chem., 45, 2296, 1953.
6. J. L. Matthews, H. S. Peiser, R. B. Richards, Acta Crystallogr., 2, 85, 1949.
7. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44—46, 24, 1961.
8. S. Krimm, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 57, 1951.
9. K. Nambu, J. Appl. Polymer Sci., 4, 64, 1960.
10. Р. В. Джагацпаян, Л. М. Якименко, А. И. Гершенович, В. И. Зеткин, Авт. свид. № 149773, 1961, РЖХим., 1963, 9Т50.

ABOUT DETERMINATION OF CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYETHYLENE CHLORINATED BY RADIATION AND SULPHOCHLORINATED BY MEANS OF X-RAY TECHNIQUE

R. V. Djagatspanyan, V. A. Sokolov, L. G. Khromenkov,
B. M. Korolev

Summary

At radiation polyethylene chlorination in solid state the degree of crystallinity is decreased with chlorine content. The final product of chlorination is apparently amorphous polyvinylchloride. Polyethylene sulphochlorination lowers the degree of crystallinity in the same way as chlorination.