

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 2

УДК 678.01:53:678.84

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

В. А. Москаленко, Д. Я. Цванкин

Рентгенографические оценки кристалличности различных полимеров проводятся уже продолжительное время. Основанием для таких измерений является тот факт, что рентгенограммы или дифрактограммы, полученные от большинства кристаллических полимеров, могут быть тем или иным способом разделены на аморфную и кристаллическую части. Аморфная составляющая общей кривой интенсивности содержит одно или несколько широких аморфных гало. Кристаллическая часть состоит из узких дифракционных рефлексов и непрерывного диффузного фона, образующегося за счет тепловых колебаний и нарушений порядка первого и второго рода. Сравнивая аморфную и кристаллическую части рентгенограммы друг с другом или с рентгенограммой полностью аморфного образца, можно определить степень кристалличности полимера.

При рентгеновских оценках кристалличности пользуются различными методами. В методе Руланда [1—3] используется кривая распределения интенсивности, полученная от одного образца полимера. Для того чтобы проводить измерения и расчеты, необходимо отделить кристаллические рефлексы как от аморфной кривой, так и от диффузного фона. Одновременно с оценкой процента кристалличности при работе по этому методу могут быть определены параметры, характеризующие нарушения порядка, и тепловые колебания.

Определения кристалличности проводятся более уверенно в том случае, когда для сравнения может быть использован полностью аморфный образец [4]. При относительных измерениях кристалличности полимеров часто применяется метод Германса [5, 6]. Этот метод может быть использован и в тех случаях, когда нет полностью аморфного образца, но может быть получена серия образцов с различной кристалличностью [7]. Разрабатываются также другие методы анализа дифракционной кривой и определения процента кристалличности [8—10].

Метод определения кристалличности полисилоксанов. Рассмотрим вначале дифрактограммы полидиметилсилоксана, полученные в процессе кристаллизации полимера при низкой температуре (рис. 1). Дифрактограмма аморфного образца (рис. 1, a) содержит основное аморфное гало с центром, соответствующим $d_{\text{ам}} = 7,75 \text{ \AA}$. В процессе кристаллизации появляются и усиливаются кристаллические рефлексы. Около центра основного аморфного гало появляется максимум, соответствующий рефлексу $110 + 001$ ($2\theta = 11^\circ 40'$), и дальние максимумы, соответствующие рефлексам $110 + 020$ ($2\theta = 19^\circ 30'$) и $021 + 112$ ($2\theta = 23^\circ 20'$). Из рассмотрения дифрактограмм образцов с различной степенью кристалличности (см. рис. 1) непосредственно видно, что в процессе кристаллизации в данном случае не образуется никаких структур, промежуточных между аморфной и кристаллической. Аморфное гало постепенно

пенно слабеет и одновременно усиливаются кристаллические рефлексы. Таким образом, дифрактограмма кристаллического полисилоксана состоит из двух частей, и наша задача заключается в том, чтобы найти способ правильного отделения аморфного рассеяния от рассеяния на кристаллитах. Если бы кристаллическая часть рассеяния состояла только из рефлексов,

то разделение можно было бы провести очень просто: следовало бы только соединить основания пиков, отделяя рефлексы от остальной кривой. Однако при этом мы включили бы в аморфную часть рассеяния диффузное рассеяние от кристаллитов, что, очевидно, исказило бы результат. Отметим, что именно учетом диффузного рассеяния отличается метод Руланда [1—3].

Для правильного выделения аморфной части из общей кривой рассеяния воспользуемся разностным методом сравнения интенсивностей. Предположим, что распределение интенсивности в аморфной части дифрактограммы кристаллического полимера такое же, как в чисто аморфном образце. Рассмотрим участок дифрактограммы кристаллического образца, включающий аморфное гало и рефлекс $110 + 001$ (рис. 2, а) и тот же участок дифрактограммы аморфного образца (рис. 2, б). Общая интенсивность I состоит из двух слагаемых I_a — аморфной составляющей и I_k — кристаллической составляющей

$$I = I_a + I_k.$$

Для кристаллического образца (рис. 2, а) $I_k \neq 0$, а для аморфного $I_k^* = 0$ и, следовательно, $I^* = I_a^*$ (рис. 2, б).

Пусть $(2\theta)_n$ — угол дифракции, соответствующий центру рефлекса, а $(2\theta)_1$ — угол, соответствующий центру аморфного гало (рис. 2, б). Выберем теперь точку 2 на оси абсцисс (рис. 2, а) симметрично точке 1 относительно центра рефлекса. Тогда

$$(2\theta)_n - (2\theta)_1 = (2\theta)_2 - (2\theta)_n.$$

Воспользуемся тем обстоятельством, что, как хорошо известно из исследований кристаллических веществ, распределение интенсивности в кристаллическом рефлексе должно быть симметрично относительно его центра. Тогда кристаллическая часть интенсивности в точках 1 и 2 будет одинакова (рис. 2, а):

$$I_{k1} = I_{k2} \text{ и } \Delta I_k = I_{k1} - I_{k2} = 0.$$

Разность интенсивностей в этих точках I_1 и I_2 будет зависеть только от аморфной части рассеяния

$$\begin{aligned} \Delta I &= I_1 - I_2 = I_{a1} + I_{k1} - (I_{a2} + I_{k2}) = I_{a1} - I_{a2}, \\ \Delta I &= \Delta I_a. \end{aligned} \quad (1)$$

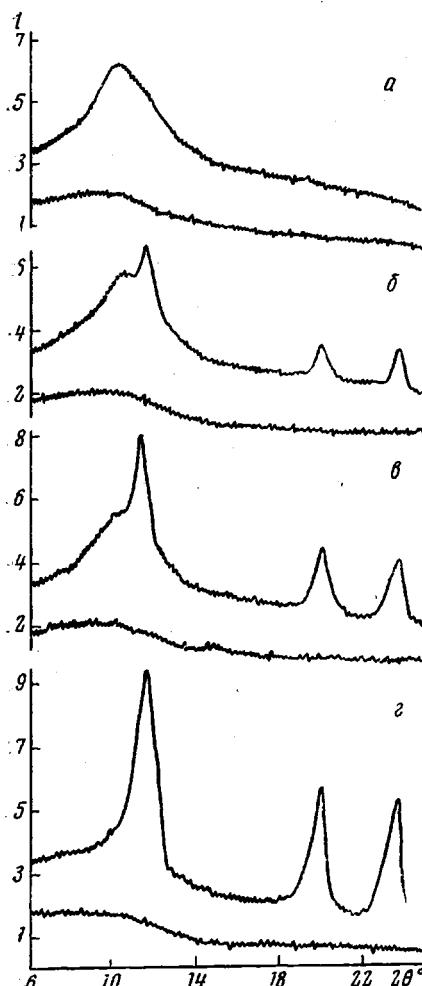


Рис. 1. Дифрактограммы полидиметилсиликсана ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; интенсивность в условных единицах). Верхняя кривая на всех дифрактограммах получена при съемке с никелевым, нижняя — с кобальтовым фильтрами: а — комнатная температура; б, в, г — 50°, соответственно, после 1, 2 и 6 час. выдержки

носительно его центра. Тогда кристаллическая часть интенсивности в точках 1 и 2 будет одинакова (рис. 2, а):

$$I_{k1} = I_{k2} \text{ и } \Delta I_k = I_{k1} - I_{k2} = 0.$$

Разность интенсивностей в этих точках I_1 и I_2 будет зависеть только от аморфной части рассеяния

Возьмем теперь разность интенсивностей в этих же точках на дифрактограмме аморфного образца (рис. 2, б):

$$\Delta I^* = \Delta I_a^* \quad (2)$$

Отношение $\Delta I_a / \Delta I_a^*$ показывает, во сколько раз уменьшилась интенсивность аморфного гало в процессе кристаллизации при переходе от аморфного образца (рис. 2, б) к кристаллическому (рис. 2, а). Следовательно, коэффициент кристалличности может быть определен следующим образом:

$$k = 1 - \Delta I_a / \Delta I_a^* \quad (3)$$

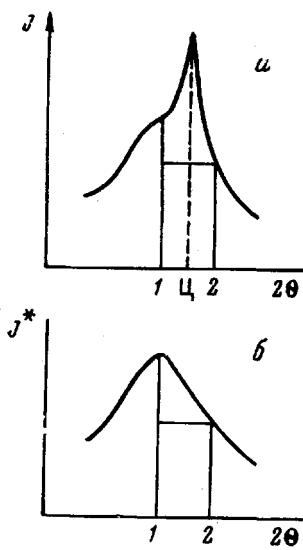


Рис. 2

Рис. 2. Схема для расчета степени кристалличности

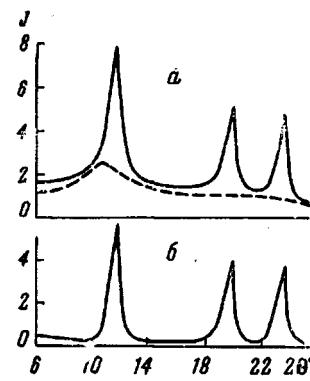


Рис. 3

Рис. 3. Разделение дифракционного профиля на составляющие:

а — сплошная линия — общая кривая рассеяния; пунктирная — аморфная составляющая; б — кристаллическая составляющая

Метод оценки кристалличности по (1), (2) и (3) очень прост, и обработка дифрактограмм занимает немного времени. Для определения кристалличности этим способом не требуется измерений интенсивностей в абсолютных единицах и необходимы лишь достаточно точные измерения распределения интенсивности в части дифрактограммы, включающей аморфное гало и рефлекс 110 + 001.

Основной причиной ошибки при вычислениях степени кристалличности этим способом может быть отсутствие симметрии в кристаллической части общего рассеяния. Вообще, величина диффузного фона различна в точках 1 и 2, что вносит, однако, малую ошибку, поскольку эта разница очень мала по сравнению с интенсивностью рефлекса (рис. 3, б). Искажения дифракционного профиля могут вноситься аппаратурными факторами [11]. В нашем случае погрешность в определении «*k*» с учетом поправок на аппаратурные искажения не превышает 1 %.

Для сравнения дифрактограмм съемки должны проводиться в стандартных условиях или рентгенограммы (дифрактограммы) должны нормироваться каким-либо способом.

Применение описанного выше метода для определения кристалличности полисилоксанов связано с тем, что дифрактограмма аморфного полимера обладает отчетливым аморфным гало, близ центра которого при кристаллизации возникает лишь один сильный рефлекс.

Метод может быть применен и к другим полимерам, обладающим в аморфном состоянии более или менее четким аморфным гало. Если в области гало попадает не один, а два кристаллических рефлекса, то можно выбрать не две, а три точки на кривой интенсивности. При симметричном расположении этих точек относительно рефлексов разности интенсивно-

стей в них будут также зависеть лишь от аморфной части дифрактограммы. Это позволит рассчитывать степени кристалличности в этих полимерах по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3).

Условия эксперимента. Для исследования был взят образец полидиметилсилоксанового каучука, вулканизованного 0,3 весовыми частями перекиси бензоила.

Съемки дифрактограмм проводили на приборе УРС-50И с медным излучением. Для монохроматизации пучка применяли дифференциальный фильтр Росса. Запись производили на скорость $0,5^\circ/\text{мин}$.

Для съемки при низких температурах была изготовлена специальная камера-приставка, температуру в которой поддерживали автоматически с точностью $\pm 1^\circ$ в течение длительного времени.

Все дифрактограммы, по которым проводился расчет степени кристалличности, снимали с одного и того же образца. Образец устанавливали в камеру на столик дифрактометра с помощью специального держателя, снимали аморфную дифрактограмму с образца при комнатной температуре, затем температуру в камере понижали со скоростью $8^\circ/\text{мин}$. и производили запись дифрактограмм в зависимости от температуры и времени выдержки образца при каждой температуре. После окончания съемок при низких температурах, температуру в камере опять повышали до комнатной и проводили контрольную съемку аморфной дифрактограммы. Таким образом проверяли постоянство условий съемки в течение всего эксперимента.

Обсуждение результатов

Дифрактограммы образцов полидиметилсилоксана, полученные при указанных выше экспериментальных условиях, приведены на рис. 1. Съемки проводили при температурах от -30 до -120° с интервалом в 10° и выдержкой образца при каждой температуре от 0 до 4 час.

Для обработки результатов были выбраны следующие точки дифрактограммы: $(2\theta)_d = 11^\circ 40'$, $(2\theta)_1 = 10^\circ 20'$, $(2\theta)_2 = 13^\circ$. Все разности интенсивностей (1) и (2) определяли после отделения немонохроматической части рассеяния. Результаты обработки приведены в таблице.

Степени кристалличности (*k*) полидиметилсилоксана при различных температурах и временах выдержки при каждой температуре

Выдержка, часы	Температура, $^\circ\text{C}$							
	-50		-70	-80	-90	-100	-110	-120
0	0,13	0,17	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20
1	0,16	0,21	0,25	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31
2	0,17	0,22	0,27	0,32	0,33	0,35	0,36	0,36
3	0,23	0,28	0,33	0,36	0,38	0,39	0,40	0,42
4	0,26	0,29	0,36	0,41	0,45	0,45	0,46	0,45

После определения величин ΔI_a , ΔI_a^* и «*k*» по (1), (2), (3) мы можем разделить общую кривую рассеяния и построить отдельные дифракционные профили, соответствующие аморфной и кристаллической частям. Такое разделение дифрактограммы показано на рис. 3. Пунктирной линией (рис. 3, а) отделена аморфная часть рассеяния; в кристаллическую составляющую (рис. 3, б) входят не только рефлексы, но и непрерывный диффузный фон, образующий общую «площадку». По отношению к рефлексу $110 + 001$ интенсивность фона составляет почти 10%.

В большинстве работ по определению кристалличности диффузный фон не учитывается. Так, например, для сравнительного определения кристалличности обычно выбирают участки, достаточно далекие от кристаллических рефлексов, и считают, что вся интенсивность в этих участках принадлежит аморфной составляющей. В нашем случае можно выбрать участок $2\theta = 15-16^\circ$. Сравнивая интенсивности в этом участке у аморфного и закристаллизованного образцов при -100° , получим, что кристал-

личность, определенная с помощью участка $2\theta = 15-16^\circ$, равна 0,34, в то время как из таблицы видно, что для этого же образца $k = 0,45$. Эта разница в величине « k » связана именно с тем, что диффузный кристаллический фон при расчете по аморфному участку был неправильно включен в аморфную часть общей кривой рассеяния.

Рассмотрим теперь величины « k », приведенные в таблице. Кристаллизация полидиметилсилоксана практически начинается с -50° . До этой температуры дифрактограмма образца практически не меняется. Для проверки этого факта дифрактограммы, полученные при -20 , -30 , -40° после отделения немонохроматического рассеяния, сравнивались друг с другом, и оказалось, что они полностью совпадают в пределах 2θ от 8 до 30° . При -50° на дифрактограммах появляются кристаллические рефлексы, которые растут с понижением температуры и увеличением времени выдержки образца при данной температуре. Максимальная степень кристалличности нашего образца 45% достигается при -90° при выдержке 4 часа.

Отметим, что наши данные относятся к полидиметилсилоксану с неизначительным числом сшивок. Очевидно, что степень кристалличности должна зависеть от числа сшивок, количества и типа наполнителя и других причин, влияющих на условия кристаллизации.

Наши результаты по определению степени кристалличности полидиметилсилоксана можно сравнить с данными работы [12], где проводилось изучение процессов кристаллизации изотропных и растянутых образцов вулканизованного полидиметилсилоксана, наполненного 17 весовыми частями аэросила. Из приведенных в [12] данных следует, что для изотропного образца кристалличность при $-60^\circ = 42\%$ и при -15 и $-45^\circ = 7$ и 8% , соответственно. Наши измерения не обнаруживают признаков кристалличности при температурах выше -45° , хотя, как показал опыт, используемый в предлагаемой работе метод достаточно чувствителен, и с его помощью можно измерять степени кристалличности порядка 5—10%.

Выводы

1. Предложен рентгенографический метод определения степени кристалличности полисилоксанов.

2. Дифрактограмма кристаллического полимера разделена на аморфную и кристаллическую составляющие общей кривой рассеяния. Кристаллическая составляющая состоит из кристаллических рефлексов и непрерывного диффузного фона.

3. Вычислены степени кристалличности полидиметилсилоксана в интервале температур от -40° до -120° . Максимальная степень кристалличности составляет 45%.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ruland, Acta cristallogr., 14, 1180, 1961.
2. W. Ruland, Polymer, 5, 89, 1964.
3. W. Ruland, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 11, 1964.
4. M. Goppel, Appl. Sci. Research, A1, 462, 1947.
5. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44/46, 24, 1961.
6. A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
7. В. Н. Лебедев, М. Н. Шлыкова, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., 9, 495, 1967.
8. Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2086, 1964.
9. G. Bodor, M. Grell, A. Kallio, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 527, 1964.

10. G. Ruscher, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 513, 1964.
11. Д. М. Хайкер, Л. С. Зевин, в кн. Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1963.
12. S. M. Ohlberg, L. E. Alexander, E. L. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 1, 1958.

X-RAY METHOD FOR DETERMINATION OF CRYSTALLINITY DEGREE IN POLYSILOXANES

V. A. Moskalenko, D. Ya. Tsvankin

Summary

X-ray method for determination of crystallinity degree in polysiloxanes has been proposed. On X-ray pattern of crystalline sample difference in intensities in points symmetrical to the center of $110 \pm 0,01$ reflex can be determined. Comparing the difference with similar value for completely amorphous sample one can determine degree of crystallinity. At separation of amorphous and crystalline reflexes the crystalline part has been made up of reflexes and of diffusion background.