

УДК 678.744:54-162

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНА

Э. Ф. Вайнштейн, М. Я. Кушнерев, А. А. Попов, С. Г. Эйтелис

Физико-механические свойства полимеров в основном определяются содержанием в них кристаллической фазы. Методом определения степени кристалличности различными способами посвящена очень обширная литература [1—3].

Целью данной работы является разработка методов определения степени кристалличности политетрагидрофурана (ПТГФ).

Методика эксперимента

ИК-спектры сополимеров снимали на спектрофотометре UR-10 «Carl Zeiss» ГДР в интервале 500—1500 cm^{-1} . Кристаллизующиеся полимеры плавили при 50° и наносили на стекло из KBr и одновременно в держатель образца для рентгеноструктурного анализа. Степень кристалличности определяли в псевдоравновесном состоянии. Когда оканчивалось изменение в оптических плотностях полос поглощения в спектре, то проводили одновременные ИК-спектральные и рентгенографические измерения. При съемке тщательно контролировали температуру образца для его предохранения от плавления.

Определение степени кристалличности полимеров проводили на приборе УРС-50И методом отражения.

Степень кристалличности определяли на полимерах ПТГФ с молекулярным весом в интервале 2000—10 000.

Метод рентгено графии. На рентгенограммах аморфных полимеров присутствует интенсивное гало с максимумом $d = 4,3 \text{ \AA}$, в то время как на дифрактограммах частично кристаллических полимеров наиболее сильные максимумы имеют межплоскостные расстояния в этой же области ($d = 4,38$ и $3,57 \text{ \AA}$) [4]. Определение степени кристалличности по интенсивностям отдельных пиков вряд ли целесообразно, так как полуширины линий сильно зависят от размеров кристаллов и их дефектности. Вследствие дефектности структуры происходит также перераспределение интенсивностей между отдельными максимумами. Отношение интенсивностей аморфного гало частично и полностью аморфного образца дает ошибочное значение, так как оно перекрывается рефлексами от кристаллического образца.

В данной работе предлагается методика определения степени кристалличности, основанная на отношении интегральных интенсивностей рефлексов с индексами 002

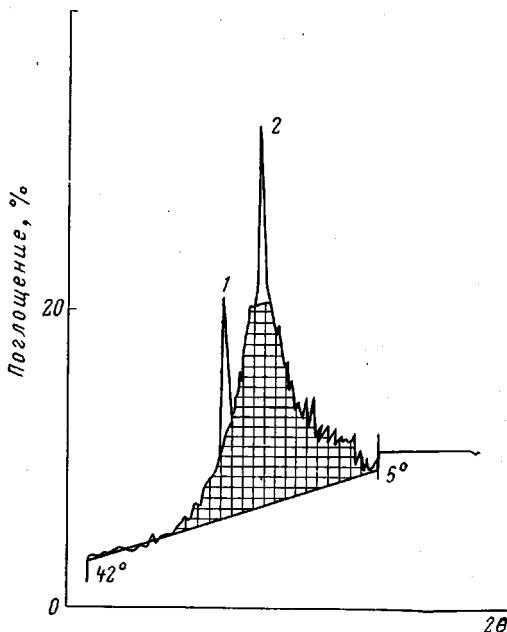


Рис. 1. Определение степени кристалличности ПТГФ. Заштрихованная область относится к аморфной части образца: 1 — $d = 3,57 \text{ \AA}$ (202), 2 — $d = 4,38 \text{ \AA}$ (002)

и 202 к суммарной интегральной интенсивности данных рефлексов и аморфного гало, лежащего под этими пиками (рис. 1). За меру интегральной интенсивности принималась площадь под указанными рефлексами и аморфным гало.

Следует заметить, что данный метод является относительным вследствие того, что не учитывалась площадь под остальными рефлексами, присутствующими на рентгенограммах, и потому, что неизвестно влияние дефектов решетки на интенсивности отдельных пиков.

Определение степени кристалличности по площади всех пиков и аморфного гало давало расхождение с результатами, полученными предложенным методом, порядка 5%.

Поэтому вследствие большой простоты и быстроты можно считать наиболее целесообразным определение степени кристалличности по интенсивности двух наиболее сильных рефлексов.

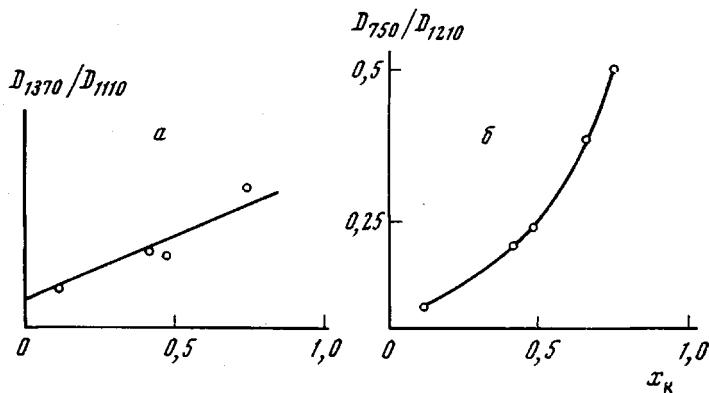


Рис. 2. Зависимость отношения оптической плотности полос D_{1370}/D_{1110} (а) и D_{750}/D_{1210} (б) от степени кристалличности (x_k), определенной рентгенографически

Во всех случаях определяется несколько пониженная степень кристалличности. Метод ИК-спектроскопии. Для определения степени кристалличности желательно применять полосы, обладающие π -поляризацией и полосы аморфности*.

Как указывалось в работе [5], полосы аморфности, удобных для аналитических целей, в спектре ПТГФ установить не удалось. Поэтому для получения градуировочных графиков были использованы рентгенографические данные по степени кристалличности образцов. Однако следует подчеркнуть, что метод ИК-спектроскопии позволяет судить о молекулах, находящихся в кристаллическом состоянии, в то время как рентгенография дает данные о самих кристаллах.

Наиболее удачными полосами для определения степени кристалличности, с нашей точки зрения, являются полосы с частотами 565 и 1370 см^{-1} , но эти полосы лежат в различных областях спектра и поэтому применение их нежелательно при работе на ряде приборов.

Отношение оптических плотностей полос 565 к 1370 см^{-1} является гиперболической функцией, проходящей через начало координат.

Для определения степени кристалличности были построены зависимости отношений оптических плотностей полос 1370 (1234) и 1110 см^{-1} от рентгенографической степени кристалличности. Обе функции оказались линейны (рис. 2, а).

Полоса 1110 см^{-1} , вероятно, может быть использована для целей анализа, так как она характеризует валентные колебания группы $-\text{COC}-$.

Очень удобной для анализа оказалась бы зависимость отношения оптических полос 750 и 1210 см^{-1} от рентгеновской степени кристалличности (рис. 2, б). Обе полосы, являющиеся σ -полосами, не расщепляются в ИК-спектре, вероятно, вследствие слабого взаимодействия между молекулами в кристалле. Однако возможность применения данных полос для определения степени кристалличности ограничивается тем, что не изучен спектр при низких температурах.

Для определения степени кристалличности ПТГФ невысокой степени кристалличности (до 25%) целесообразно использовать отношение плотностей полосы 1372 см^{-1} для исследуемого и полностью аморфного образца. Для более высоких степеней кристалличности при плавлении меняется толщина образца.

* Полосы, характеризующие колебания самой кристаллической решетки, лежат ниже изученной области спектра.

Выводы

Предложены ИК-спектральный и рентгенографический методы определения степени кристалличности ПТГФ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954.
2. Р. Хувинк, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», т. 1, 1965.
3. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., А9, 2742, 1967.
4. Э. Ф. Вайнштейн, М. Я. Кушнерев, А. А. Попов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А11, 1606, 1969.
5. K. J mada, H. Tadokoro, A. Umehara, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 42, 8 1965.

DETERMINATION OF DEGREE OF CRYSTALLINITY IN POLYTETRAHYDROFURAN

*E. F. Vainshtein, M. Ya. Kushnerev, A. A. Popov,
S. G. Entelis*

Summary

X-ray and infrared technique for determination of PTHF crystallinity have been offered. The former based on the ratio of the intensities of the reflexes with $d = 4.38$ and $d = 3.57$ to the intensity of the amorphous halo, the latter on ratio of the bonds D_{1370}/D_{1110} of D_{750}/D_{1210} and X-ray data on the crystallinity.