

УДК 541.64 : 543.422.8 : 552.125

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И ТИПА РЕГУЛЯТОРА**

А. А. Мартиросян, Ю. А. Рапян, П. А. Безирганян

Ранее в работах [1—4] была исследована зависимость структуры хлоропреновых каучуков (наирита) от технологии производства. Результаты этих работ дали возможность выявить некоторые структурные изменения, связанные с предысторией получения указанных полимеров.

Как известно, прочность, термостойкость, теплопроводность, электропроводность и ряд других свойств в основном зависят от строения макромолекул и от структуры полимера. В частности, известно, что прочность и способность к высокоэластической деформации полимера сильно зависят от размеров кристаллических областей.

В данной работе было изучено изменение размеров кристаллических областей наирита и степени его кристалличности в зависимости от температуры полимеризации и типа регулятора.

Методика исследований

В качестве исследуемых объектов были взяты наириты с температурами полимеризации от 0 до 60° через каждые 5° (регуляторами служили додецилмеркаптан и сера). Из этих каучуков после растворения в бензоле и выпаривания изготавливали пленки одипаковой толщины, что контролировалось концентрацией растворов. Все исследования проводили при комнатной температуре. Рентгенографические исследования проводили на рентгеновской установке УРС-60 излучением медного анода, фотографическим методом на камере типа Лауз.

Определение размеров кристаллических областей. Известно, что уменьшение размеров кристаллических областей (меньше чем 10⁻⁵ м) приводит к расширению рентгеновской дифракционной линии [5—7]. Известно, также, что на изменение ширины дифракционной линии определенным образом влияют и микронапряжения, но так как оба эти фактора зависят от брэгговского угла по-разному [5], то легко отделить долю расширения дифракционной линии, вызванную уменьшением размеров кристаллитов. Здесь надо оговорить, что описанный метод разработан для низкомолекулярных веществ, но он применяется и для кристаллических полимерных веществ [6].

Для определения размеров кристаллитов использована следующая формула [5]

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta},$$

где λ — длина волны падающего излучения, θ — брэгговский угол скольжения, L — среднее значение размера кристаллита, β — угловая ширина

дифракционной линии, K — постоянная, которая при подходящем выборе условий съемки приближается к единице. Полуширина дифракционной линии определялась по формуле

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

где B — полуширина дифракционной линии исследуемого образца, b — полуширина дифракционной линии эталона (за эталонный образец принимали каучук, заполимеризованный при 0°). Полуширину дифракционной

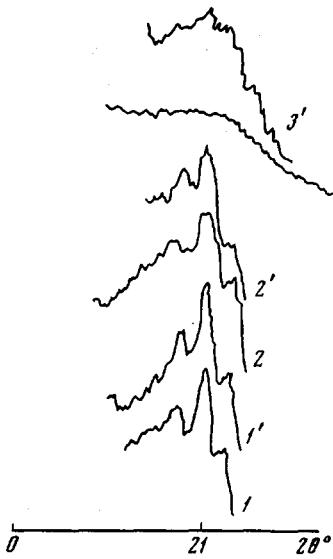


Рис. 1

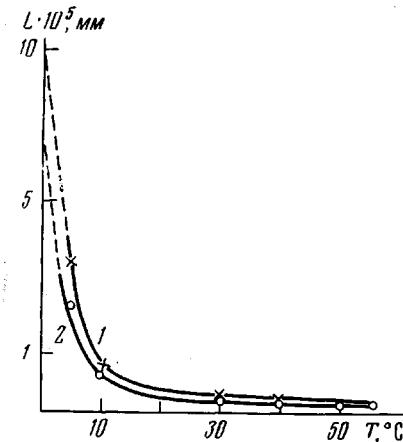


Рис. 2

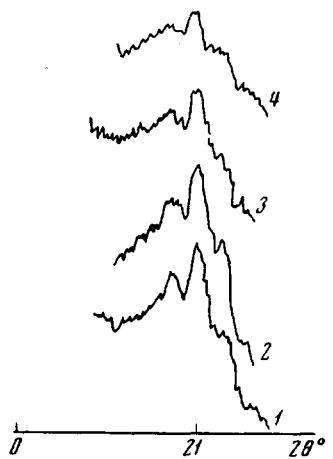


Рис. 3

Рис. 1. Микрофотометрические кривые интенсивности дифракционных линий наиритов, заполимеризованных при 0° (1, 1'), 5° (2, 2') и 65° (3, 3'), с меркаптановым (1—3) и с серным регуляторами (1'—3')

Рис. 2. Зависимость изменения размеров кристаллических областей в хлоропреновых каучуках от температуры полимеризации и вида регулятора для каучуков с серным (1) и с меркаптановым регуляторами (2).

Рис. 3. Микрофотометрические кривые интенсивности дифракционных линий наиритов, заполимеризованных при 0° до (1, 2) и после термической обработки (3, 4); регуляторы — сера (1, 3) и меркаптан (2, 4).

линии определяли по микрофотометрическим кривым интенсивности, площадь максимумов которых находилась с помощью планиметра.

Как видно из рис. 1 (кривые 1—3), ширины интерференционных линий увеличиваются с ростом температуры полимеризации. То же самое замечается и для образцов с серным регулятором. На рентгенограммах, полученных от образцов наиритов, заполимеризованных при 0 , 5 , 10 и т. д. до 65° , возникают дифракционные круги, причем ближе к следу первичного пучка образуются три тесно расположенных дифракционных кольца, которые при некоторой температуре полимеризации, определенной для

каждого типа наирита (для меркаптанового регулятора — 65, а для серного — 55°) сливаются воедино [1], а кольца, расположенные под сравнительно большими углами, исчезают. Такие картины обычно интерпретировали присутствием одной лишь аморфной фазы. Однако результаты, полученные при изучении изменения ширины дифракционной линии в зависимости от размеров кристаллитов, еще раз подтверждают вывод, сделанный нами ранее [1] о том, что сливание отмеченных трех линий обусловлено уменьшением размеров кристаллитов, а не тем, что образец стал аморфным, как вообще считается.

Если размеры кристаллических областей наирита, полимеризованного при 5° с меркаптановым регулятором, равны $1,5 \cdot 10^{-5}$, то уже для 10° — $4,8 \cdot 10^{-6}$ мм, для каучуков с серным регулятором эти размеры значительно больше: для 5° — $3 \cdot 10^{-5}$ мм (рис. 2). При высоких температурах полимеризации кривая идет чрезвычайно полого, тогда как в сторону низких температур круто возрастает. Размеры кристаллических областей для некоторых достаточно высоких температур для каучуков с меркаптановым регулятором — 55° и с серным — 40° составляют величину порядка $3 \cdot 10^{-6}$ мм, что приводит к сильному размытию дифракционных колец на рентгенограммах, в силу чего эти образцы принимались полностью аморфными.

Определение степени кристалличности. Уменьшение размеров кристаллических областей возможно при нарушении регулярности и росте степени разветвленности макромолекулы. Уменьшение размеров кристаллических областей в свою очередь может привести к уменьшению степени кристалличности каучуков. Для определения влияния разветвленности на степень кристалличности наиритов, заполимеризованных при разных температурах, предварительно получали рентгенограммы от образцов каучуков с температурой полимеризации 0° и регуляторами — сера и меркаптан. Образцы, как правило, имеют высокую степень кристалличности. Это говорит о том, что макромолекула обладает высокой регулярностью и низкой степенью разветвленности. Затем те же образцы выдерживали (в течение 60—70 час.) при 40—50° (ниже температуры плавления полимера), что приводило к сплавке макромолекул, после чего образцы подвергали вальцовке. Таким образом, термическим и механическим путями увеличивали степень разветвленности. Из этих образцов, уже подвергшихся термической и механической обработкам, растворением (в бензоле) и выпариванием получали пленки толщиной 0,5—0,6 мк и снимали их рентгенограммы. Последние микротомировали и подсчитывали площади максимумов и размеры кристаллических областей.

Степень кристалличности образцов определяли по методу, предложенному Вокелином [8]

$$A = \frac{I_n - I_a}{I_n - I_s} + B,$$

где I_n — интенсивность образца с неизвестной кристалличностью, I_a — интенсивность полностью аморфного образца, I_s — интенсивность полностью кристаллического образца, B — величина, зависящая от условий съемки. При нормализации, т. е. при постоянстве общего затемнения рентгеновской пленки $B = 0$. Степень кристалличности наиритов, заполимеризованных при 0°, резко падает: у образцов с серным регулятором до 70, а с меркаптановым — до 40% (рис. 3).

По данным исследований степени кристалличности и по результатам определения размеров кристаллических областей, образцы наиритов с серным регулятором обладают более крупными кристаллитами и большей степенью кристалличности по сравнению с наиритами с меркаптановым регулятором. Вероятно, сера способствует созданию в макромолекулярной цепи большей регулярности, чем меркаптан. Отсюда и быстрое уменьшение степени кристалличности образцов с меркаптановым регулятором по сравнению с серным.

Выводы

1. Размеры кристаллических областей хлоропреновых каучуков (наиритов) уменьшаются с ростом температуры полимеризации.
2. Каучуки, полимеризованные при достаточно высоких температурах, не полностью аморфны, как считалось ранее, а состоят из малых кристаллических областей порядка 10^{-6} мм.
3. Размеры кристаллических областей в наиритах, заполимеризованных с серным регулятором, больше, чем кристаллические области в наиритах с меркаптановым регулятором (при одинаковой температуре полимеризации).
4. Увеличение разветвленности макромолекулярной цепочки с ростом температуры полимеризации приводит к уменьшению степени кристалличности и размеров кристаллических областей в наиритах.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
15 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кочарян, Ю. А. Ралян, П. А. Безирганин, Высокомолек. соед., **A9**, 545, 1967.
2. Н. М. Кочарян, Ю. А. Ралян, П. А. Безирганин, Докл. АН АрмССР, **41**, 216, 1965.
3. Ю. А. Ралян, П. А. Безирганин, Изв. АН АрмССР, Физика, **1**, 133, 1966.
4. Ю. А. Ралян, П. А. Безирганин, Уч. записки Ереванского государственного университета, 1968, № 2, 143.
5. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей, Изд-во иностр. лит., 1950.
6. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на ценных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
8. J. H. Wakelin, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 803, 1963.

DETERMINATION BY AN X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF THE DEPENDENCE OF THE CRYSTALLITE SIZE AND THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF CHLOROPRENE RUBBER ON THE POLYMERIZATION TEMPERATURE AND MODIFIER TYPE

A. A. Martirosyan, Yu. A. Rapyan, P. A. Bezirganyan

Summary

An x-ray diffraction study has been made of the regularity in the change of the size of crystalline regions and the degree of crystallinity in nairit rubbers as affected by the polymerization temperature and modifier type. With increasing polymerization temperature, the size of crystalline regions and the degree of crystallinity decrease. The decrease in the degree of crystallinity is due to increased branching of the macromolecular chain. The size of the crystalline regions and the degree of crystallinity of rubbers with a sulfur modifier are larger than those of rubbers with a mercaptane modifier.
