

**РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ**

*Е. Л. Гальперин, Р. А. Бычков*

Предложен новый метод определения состава кристаллизующихся сополимеров, основанный на определении молекулярного веса сомономерного звена  $M$  путем измерения степени кристалличности  $K$  и плотности  $\rho$  исследуемого образца. Метод предполагает знание объема элементарной ячейки  $V_k$  анализируемого сополимера и плотность его аморфных участков  $\rho_a$ . В тех случаях, когда сополимер невозможно полностью аморфизовать,  $\rho_a$  можно определить из положения максимума аморфного гало на рентгенограмме, обусловленного межмолекулярной интерференцией. Проанализировано влияние указанных выше величин на точность определения  $M$  и, следовательно, состава.

Как правило, химический состав сополимера не соответствует составу исходной мономерной смеси. Основным методом определения состава сополимеров является химический элементный анализ. О составе сополимера можно судить также по данным хроматографического анализа смеси непрореагировавших мономеров [1]. В отдельных случаях для этой цели использовали методы ИК- [2] и ЯМР-спектрометрии [3, 4].

Точность всех этих методов может быть существенно различной в зависимости от того, какие элементы и в каком количестве присутствуют в сополимере.

В данной работе предлагается новый метод определения состава кристаллизующихся сополимеров, основанный на измерении их степени кристалличности  $K$  и плотности  $\rho$ .

$K$  может быть определена любым структурным методом (рентген, ИК- или ЯМР-спектрометрия), однако наиболее распространенным и подходящим является рентгеновский метод. В то же время,  $K$  можно рассчитать и из измерений плотности по формуле [5]

$$K = \frac{\rho_k - \rho}{\rho_k - \rho_a}, \quad (1)$$

где  $\rho_a$  — плотность аморфных областей,  $\rho$  — измеренная экспериментально плотность образца,  $\rho_k$  — плотность кристаллитов или рентгеновская плотность

$$\rho_k = \frac{1,66 \cdot M n}{V_k}, \quad (2)$$

где  $M$  — средний молекулярный вес сомономерного звена,  $n$  — число сомономерных звеньев в элементарной ячейке и  $V_k$  — объем элементарной ячейки. Из выражений (1) и (2) можно определить  $M$

$$M = \frac{K V_k \rho_a}{1,66 n [\rho_a / \rho - (1 - k)]} \quad (3)$$

В случае бинарного сополимера  $M$  однозначно определяет химический состав сополимера.

Из выражения (3) видно, что для определения  $M$ , наряду со знанием степени кристалличности исследуемого образца сополимера, должен быть известен объем элементарной ячейки его кристаллитов и плотности как самого образца, так и аморфных областей.

Оценка  $\rho_a$  представляет наибольшие трудности, если сополимер не может быть переведен полностью в аморфное состояние, например, резкой закалкой, облучением и т. д. В таких случаях  $\rho_a$  можно оценить путем экстраполяции экспериментальных значений  $\rho$ , полученных для образцов данного сополимера с различной степенью кристалличности. Кроме того,  $\rho_a$  можно определить из положения аморфного гало на рентгенограмме (дифрактограмме), обусловленного межмолекулярной интерференцией, путем определения среднего межцентрового расстояния и далее — объема  $V_a$ , занимаемого средним мономерным звеном в аморфных областях [6, 7]. Тогда

$$\rho_a = \frac{1,66 \cdot M}{V_a} \quad (4)$$

Подставляя значения  $\rho_k$  и  $\rho_a$  из уравнений (2) и (4) в выражение (1), получим

$$M = \frac{\rho \left[ (1-K) V_a + \frac{K V_k}{n} \right]}{1,66} \quad (5)$$

Из четырех величин, входящих в правые части выражений (3) и (5), две ( $\rho$  и  $V_k$ ) могут быть определены с погрешностью менее 1%.  $K$  мало влияет на точность определения  $M$ : при изменении  $K$  на 10%  $M$  изменяется менее, чем на 1%. Таким образом, основным источником возможных погрешностей при определении  $M$

#### Экспериментальные и расчетные значения молекулярного веса сомономерного звена

Состав, %				Сополимер	Содержание этилена, мол., %	$V_k$ , Å	$V_a$ , Å	n	K		$\rho$ , г/см³	расчетный	из выражения (5)
C	F	Cl	H						рентгеновская	по плотности			
37,5	59,37	—	3,13	Тетрафторэтилен с этиленом	50	234	131,6	2	0,63	0,64	1,74	128	128,3
36,7	60,36	—	2,94		48	234	131,6	2	0,63	0,46	1,74	130,9	—
33,2	39,63	24,5	2,77	Трифторхлорэтилен с этиленом	50	282	152	2	0,55	0,535	1,64	144,5	144,2
32,45	40,06	24,9	2,59		48	282	152	2	0,55	0,21	1,64	148	—

является  $\rho_a$  или  $V_a$ . Следует отметить, однако, что чем выше  $K$ , тем меньше влияние этих величин на точность определения  $M$ . Так, изменение  $V_a$  на 5% при кристалличности 0,5 приводит к изменению  $M$  на 2,5%, а при кристалличности 0,8 — лишь на 1%.

В таблице приведены полученные из эксперимента значения  $V_k$ ,  $V_a$ ,  $K$  и  $\rho$  для двух сополимеров, составы которых известны достаточно надежно, а именно: эквимольных сополимеров тетрафторэтилена с этиленом и трифторхлорэтилена с этиленом.

Из таблицы видно, что в обоих случаях значения  $M$ , вычисленные из выражения (5) и рассчитанные для эквимольного состава, хорошо совпадают между собой. Если принять расчетные значения  $M$  для сополимеров эквимольного состава, то степень кристалличности  $K_p$ , рассчитанная по формуле (2), мало отличается от рентгеновской. Таким образом, сравнивая  $K_p$  с  $K_{\text{рент}}$ , можно установить, правильно ли определен каким-либо другим методом состав сополимера. Чтобы оценить, насколько величина  $K_p$  чувствительна к изменению состава, представим себе, что оба сополимера содержат не 50, а 48 мол.% этилена. Тогда, используя приведенные в таблице значения  $V_k$ ,  $V_a$  и  $\rho$ , а также расчетные значения  $M$  для данного состава, получим для  $K_p$  величины 0,46 и 0,21 вместо 0,64 и 0,535. Такие различия  $K_p$  в 3—5 раз превышают максимальные погрешности определения  $K$ . В то же время, как видно из таблицы, изменение химического состава сополимеров при отклонении содержания этилена на 2 мол.% незначительно и, как правило, находится в пределах точности определения элементного состава.

Всесоюзный заочный  
машиностроительный институт

Поступила в редакцию  
4 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Batkowitz, H. F. Trommer, Polymer Preprints, 4, 133, 1963.
2. Д. Хэм, Сополимеризация «Химия», 1971, стр. 187.
3. M. Ибонаи, T. Курамоти, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 72, 2160, 1969.
4. Б. С. Романов, Высокомолек. соед., Б12, 132, 1970.
5. R. Sheldon, J. Polymer Sci., 131, 655, 1963.
6. В. Н. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., Б13, 813, 1971.
7. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.