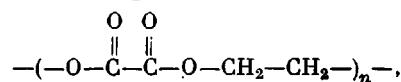


**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬОКСАЛАТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
УРЕТАНОВЫХ ГРУПП**

Кулешов И. В., Алкснис А. Ф.

Разработана методика определения рентгеновской степени кристалличности полиэтиленгликольоксалата (ПЭГО) с различным содержанием уретановых групп. Образцы с различным содержанием уретановых групп, которое колебалось от 1,92 до 18%, получали обработкой ПЭГО моно- и дизоцианатом. Этот прием используется для стабилизации ПЭГО. Установлено, что тип кристаллической ячейки полиэтиленгликольоксалата не зависит от количества уретановых групп. Однако, процент уретановых групп влияет на вид номограммы для определения степени кристалличности образцов.

Полиэтиленгликольоксалат (ПЭГО) представляет собой кристаллический полимер, химическая формула звена которого имеет вид



с функциональными группами $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ на концах. При обработке ПЭГО моно- и дизоцианатом получают полимер, обладающий волокнообразующими свойствами,

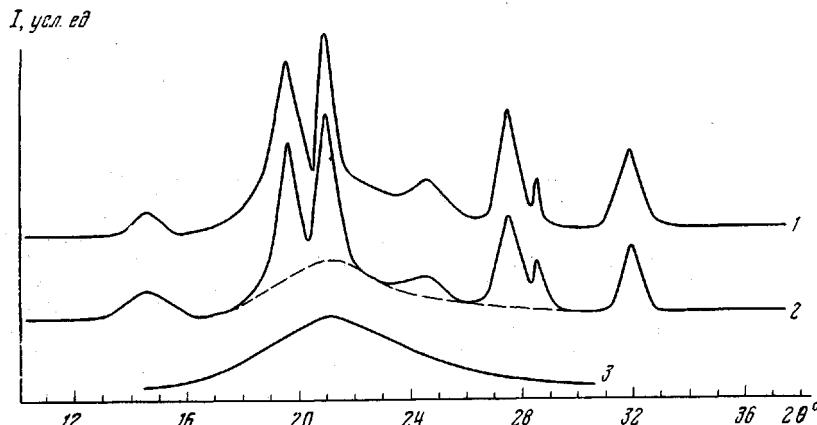


Рис. 1. Дифракционные кривые полиэтиленгликольоксалата с различным содержанием уретановых групп: 1 – 18, 2 – 4,92% и 3 – кривая для аморфного образца

В результате такой обработки получали образцы с различным содержанием уретановых групп. В исследованных образцах оно колебалось от 1,92 до 18%.

Цель данной работы – разработка методики определения рентгеновской степени кристалличности ПЭГО для образцов с различным содержанием уретановых групп.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре УРС-50ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем. Каждый образец ПЭГО снимали при строго определенных условиях. Образцы ПЭГО были разделены на несколько серий, каждая из которых имела определенный процент уретановых групп. Внутри серии образцы отличались друг от друга степенью кристалличности. Дифракционные кривые для ПЭГО с различным содержанием уретановых групп приведены на рис. 1.

Из сравнения дифракционных кривых видно, что характер кривой не зависит от количества уретановых групп, т. е., согласно кристаллографическим представлениям, не влияет на тип элементарной ячейки исследованных образцов. Как следует из дифрактометрической кривой ПЭГО, в интервале углов 2θ от 10 до 40° наблюдается ряд кристаллических пиков при углах $14^\circ 37'$, $19^\circ 44'$, $21^\circ 05'$, $24^\circ 44'$, $27^\circ 37'$, $28^\circ 35'$ и 32° . Следует заметить, что положение кристаллических пиков не меняется в зависимости от количества введенных уретановых групп. Ошибка в определении угла θ для рефлексов в указанном интервале углов составляла в среднем $\pm 2'$. Однако, как видно из рис. 1, интенсивности и ширина кристаллических рефлексов изменяются от образца к образцу, что объясняется изменением степени кристалличности и размера

кристаллитов образцов. Количество уретановых групп также не влияет на форму аморфного гало и на положение его максимума, который находится при $2\theta=21^{\circ}10'$.

В основу методики определения рентгеновской степени кристалличности ПЭГО с различным содержанием уретановых групп был положен метод Германса и Вайдингера для определения степени кристалличности ПЭ и ПП [1, 2].

Согласно этому принципу, нами были приготовлены образцы ПЭГО с различной степенью кристалличности. Затем получены дифракционные кривые от каждого образца при строго определенных условиях съемки и комнатной температуре. Проведена нормировка дифракционных кривых, чтобы учесть некоторую нестабильность толщины образцов. Нормирование интенсивностей дифракционных кривых проводили по методике, изложенной в работе [3]. В этой же серии образцов с различной

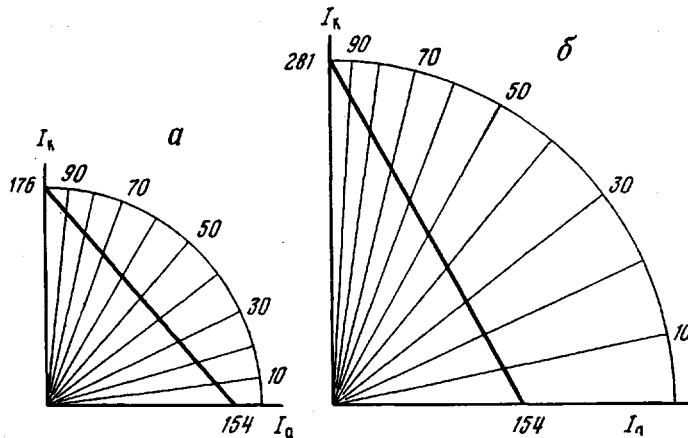


Рис. 2. Номограмма для определения степени кристалличности образцов полиэтиленгликольксалата, содержащих до 6 (а) и от 6 до 18% уретановых групп (б)

степенью кристалличности, но с одинаковым количеством уретановых групп был приготовлен полностью аморфный образец. По дифракционной кривой аморфного образца предложен способ построения аморфного гало в образцах ПЭГО, обладающих различной кристалличностью. Как видно из рис. 1, аморфное гало несимметрично. Его интенсивность медленно уменьшается с увеличением угла 2θ . Максимум аморфного гало наблюдается при $2\theta=21^{\circ}10'$. Высота его над линией фона в точке $2\theta=22^{\circ}$ равна 0,9, в точке $2\theta=20^{\circ}-0,8$, а в точке $19^{\circ}-0,56$ максимальной высоты. Интенсивность аморфного гало считали пропорциональной содержанию неупорядоченных молекул в ПЭГО. Фон аппроксимировали прямой, проходящей через точки $2\theta=14$ и 30° . Затем находили сумму интенсивностей кристаллических пиков над аморфным гало ($K_1+K_2+\dots+K_7$) и считали ее пропорциональной содержанию упорядоченных молекул в ПЭГО.

Далее нами проведено сравнение величин, пропорциональных содержанию кристаллических I_k и некристаллических I_a фаз в образце ПЭГО, и построение номограммы, отражающей зависимость между этими величинами при изменении степени кристалличности. Эта номограмма для образцов полиэтиленгликольксалата с различной степенью кристалличности представлена на рис. 2. Абсолютная методическая ошибка определений кристалличности по данному методу составляет $\pm 1-2\%$. Зависимость имеет вид прямой, пересекающей оси координат в точках 176 и 154, соответствующих 100%-ной кристалличности и 100%-ной аморфности, для образцов ПЭГО, содержащих до 6% уретановых групп, и в точках 281 и 154 для образцов ПЭГО, содержащих более 6, но не выше 18% уретановых групп.

Как следует из рис. 2, наклон прямой, характеризующей зависимость I_k и I_a от степени кристалличности образцов ПЭГО, увеличивается с увеличением содержания уретановых групп.

Возможное объяснение полученных результатов заключается в том, что с увеличением содержания уретановых групп структура кристаллита остается неизменной (это следует из дифракционных кривых), но сами кристалллы могут изменяться по размеру и упаковываться в различные структурные образования, например в сферолиты с разным количеством кристаллитов в них. Это может привести к увеличению массы кристаллической части при увеличении содержания уретановых групп и, как следствие этого, увеличению угла наклона прямой, пересекающей оси номограммы.

Московский институт управления
им. Серго Орджоникидзе
Институт химии древесины
АН Латв. ССР

Поступила в редакцию
23 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44-46, 24, 1961.
2. A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
3. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 8.

THE DETERMINATION OF X-RAY CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYETHYLENE GLYCOL OXALATE HAVING VARIOUS CONTENT OF URETHANE GROUPS

Kuleshov I. V., Alksnis A. F.

Summary

The method has been created for the determination of X-ray crystallinity degree of polyethylene glycol oxalat with various content of urethane groups. It is ascertained that the type of crystalline polyethylene glycol oxalat cell does not depend upon the quantity of immersed urethane groups. However, the percentage of urethane groups affects on the shape of nomogram for the determination of specimen crystallinity degree.

УДК 541.64 : 543.544

ПРЕПАРАТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ В ТОНКИХ СЛОЯХ

Вахтина И. А., Петракова Е. А., Пенцель У., Тараканов О. Г.

Тонкослойная хроматография (TCX) на силикагеле используется в препаративном варианте для разделения по функциональности полиоксипропиленполиолов. Разработанная методика позволяет разделять компоненты в полиоксипропиленполиолах с одной, двумя и тремя гидроксильными группами в молекуле и количественно выделять их. Исследовано влияние на разделяющую способность таких факторов, как размер зерна силикагеля, толщина слоя адсорбента, количество наносимого для разделения вещества. Точность разделения в препаративной TCX подтверждена результатами исследования тех же образцов жидкостной колоночной хроматографией. Применяя для определения ММ и ММР выделенных компонентов гель-проникающую хроматографию, изучили состав по функциональности ряда полиоксипропиленполиолов.

Тонкослойная хроматография (TCX) как метод анализа молекулярных характеристик полимерных систем по достоинству оценена исследователями. В частности, она эффективно используется при изучении нового вида неоднородности олигомеров – распределения по типам функциональности. Применение аналитической TCX, как описано в работах [1–3], позволяет рассчитывать распределение по типам функциональности простых и сложных олигоэфиров, но для детального изучения компонентов полимерной системы необходимо знание их молекулярных характеристик. Разработанный вариант препаративной TCX дает возможность не только определять количество отдельных компонентов, но и извлекать с пластиинки чистые фракции для последующего гель-хроматографического анализа.

В препаративной TCX, как и в аналитическом варианте, разделение смеси зависит от целого ряда параметров: числа компонентов в исследуемой смеси, их относительных концентраций и разницы в R_f , * и, конечно же, от типа адсорбента, размера зерен и пористости, толщины слоя, количества наносимого для разделения вещества и системы растворителей.

* R_f – отношение длины пробега переднего «фронт» пятна хроматографируемого вещества к длине пробега «фронт» растворителя.