

**Изменение молекулярно-массовых характеристик полиэтилена
при длительном нагружении**

Характеристики образца	Метод ИК-спектроскопии		Метод ММР		
	$c_{\text{карб}} \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Исходный	0	—	19,3	200	10,4
80°, $\sigma=40 \text{ кГ/см}^2$, $t_p^*=492$ час.	1,32	15,8	15,9	183	11,5
80°, $\sigma=25 \text{ кГ/см}^2$, $t_p=1580$ час.	7,1	8,8	10,4	121	11,6

* t_p — долговечность образца.

мента. Это дает основания для вывода о том, что используемая нами методика, во-первых, позволяет фиксировать практически все образующиеся при разрыве макромолекул концевые группы, а во-вторых, что вероятная систематическая погрешность в определении их концентрации относительно невелика. Более того, есть основания полагать, что в настоящее время главным источником ошибок при нахождении средней объемной концентрации разрывов является существенная неравномерность в их распределении по образцу, отмеченная нами в работе [3]. В заключение отметим, что экспериментальные результаты (рисунок), полученные в данной работе, подтверждают представление о накоплении разрушений при длительном нагружении во всем объеме образца [8].

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
7 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
2. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1978, 730.
3. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1979, 158.
4. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1977, 334.
5. В. В. Матвеев, А. Я. Гольдман, В. П. Будтов, Е. Л. Пономарева, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A21, 378, 1979.
6. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
7. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., B16, 630, 1974.
8. В. П. Тамуж, В. С. Куксенко, Микромеханика разрушения полимерных материалов, «Эннатне», 1978, стр. 294.

УДК 541.64:539.26

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ОТ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

Гусев Г. В.

Рентгенографическое определение степени кристалличности полимерных материалов основано на существовании пропорциональной зависимости интенсивностей «кристаллического» I_k и «аморфного» I_a частей рентгеновского рассеяния содержанию кристаллической и аморфной фаз полимера [1].

Для выбранного (до некоторой степени произвольно) диапазона углов брэгговского рассеяния $\Delta\theta$ и постоянстве условий рентгеновской дифракции эта зависимость выражается соотношениями вида [1]

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{I_{k_1}}{I_{k_2}} \quad (1)$$

$$\frac{1-x_1}{1-x_2} = \frac{I_{a_1}}{I_{a_2}} \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум образцам полимера произвольной, но различной кристалличности.

В частности, полагая в соотношении (1) $x_2=1$ (100% кристалличности), и, полагая в соотношении (2) $x_2=0$ (100% аморфности), имеем

$$x = \frac{I_{\kappa}}{I} \quad (3)$$

$$1-x = \frac{I_a}{I}. \quad (4)$$

Здесь через I_{κ} и I_a обозначены соответственно интенсивности рентгеновского рассеяния данного полимера в полностью кристаллическом и полностью аморфном состояниях. Индексы 1 в уравнениях (3) и (4) опущены в силу произвольности значений x ($0 \leq x \leq 1$). Из соотношений (3) и (4) следует, что значения интенсивностей I_{κ} и I_a являются линейными функциями степени кристалличности x полимера, так как интенсивности I_{κ} и I_a при вышеуказанных условиях постоянны.

Сумма интенсивностей I_{κ} и I_a в данном угловом диапазоне $\Delta\theta$ определяет интегральную интенсивность I , т. е.

$$I = I_{\kappa} + I_a \quad (5)$$

Так как каждый член этой суммы является линейной функцией кристалличности x , таковой является и вся сумма (5). Равенства (3), (4) и (5) позволяют легко выразить непосредственный вид зависимости $I(x)$. Действительно, соотношение (5) с учетом выражений (3) и (4) получает вид

$$I = xI_{\kappa} + (1-x)I_a$$

или

$$I = I_a + (I_{\kappa} - I_a)x \quad (6)$$

Согласно выражению (6), конкретный характер зависимости $I(x)$ определяется величиной и знаком разности $I_{\kappa} - I_a$. В частности, при $I_{\kappa} = I_a$ интегральная интенсивность I в соответствующем диапазоне углов брэгговского рассеяния $\Delta\theta$ вообще не зависит от кристалличности полимера и при прочих равных условиях постоянна.

Это обстоятельство может существенно облегчить экспериментальное определение степени кристалличности полимеров. Действительно, рентгеновская степень кристалличности полимеров может быть определена [1, 2] соотношением

$$x = \frac{I_{\kappa}}{I_{\kappa} + kI_a} \quad (7)$$

где, как это показано в работе [2] коэффициент $k = I_{\kappa}/I_a$. Однако, если $I_{\kappa} = I_a$, т. е. $k = 1$, то с учетом выражения (5) из соотношения (7) имеем

$$x = \frac{I_{\kappa}}{I} \quad (8)$$

Следовательно, в этом случае ($k = 1$) для нахождения кристалличности полимера достаточно лишь правильно разделить интенсивность I на ее аморфную I_a и кристаллическую I_{κ} части.

Из вышесказанного вытекает наиболее удобная, по-видимому, методика экспериментального определения кристалличности полимеров: вначале при тщательном соблюдении неизменности условий рентгеновской дифракции следует получить дифракционные кривые для серии образцов данного полимера, имеющих различные (заранее неизвестные) степени кристалличности, затем на всей совокупности полученных дифракционных кривых необходимо найти такой диапазон углов брэгговского рассеяния $\Delta\theta_0$, для которого выполняется условие $I = \text{const}$. Конкретно значение углового диапазона $\Delta\theta_0$ может быть найдено путем построения графических зависимостей $I_i = f(\Delta\theta)$ для всех экспериментальных дифракционных кри-

вых исследуемой серии образцов. Так как деление дифракционных кривых на диапазоны $\Delta\theta$ может быть проведено бесконечно большим числом способов, то среди них всегда найдется способ (одинаковый для всех кривых данной серии), удовлетворяющий искомому условию $I_i = f_i(\Delta\theta_0) = I = \text{const}$. Для этого углового диапазона $\Delta\theta_0$, тогда $k=1$, а степень кристалличности полимера определяется соотношением (8).

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
2. Г. В. Гусев, Высокомолек. соед., А20, 1147, 1978.

УДК 541(64+24):547.1'128

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА

**Жигалин Г. Я., Шапатин А. С., Гилязетдинов А. Л.,
Шенечная Л. В., Антипин Л. М.**

Современная технология производства кремнийорганических продуктов линейного строения (жидкостей, каучуков) предусматривает, как правило, в качестве одной из стадий процесса гидролитическую конденсацию диорганодихлорсиланов. Условия гидролитической конденсации по необходимости варьируют в самых широких пределах, обращая внимание,

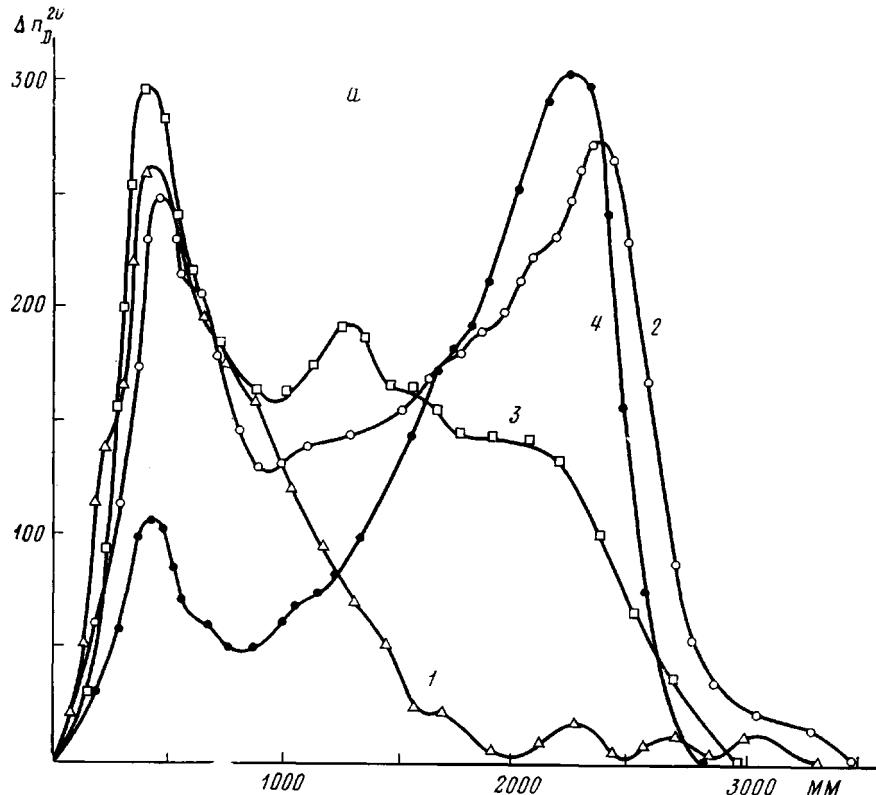


Рис. 1 (a)