

сей в полимере или по иным причинам [12]. Следует подчеркнуть, что при больших степенях окисления наблюдается только квадратичный обрыв.

3. Неравномерное развитие процесса автоокисления вокруг микрочастиц металлов с последующим расширением областей окисления, как это имело место в работе [8] для пленок промышленного ПП. Заметим, что в нашей работе использовали тщательно очищенный полимер, наличие металлических частиц в котором можно практически исключить.

4. Невыполнение принципа квазистационарности для $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ в начальной стадии процесса (напомним, что уравнение (1) выведено в квазистационарном приближении). Достаточно точно время достижения стационарной концентрации радикалов $\tau_{\text{ст}}$ при квадратичном обрыве можно считать равным $1/\sqrt{w_0 k_b}$ [13]. При $92^\circ \text{ } k_b = 2.9 \cdot 10^4 \text{ кг/моль\cdot сек}$ [14], откуда $\tau_{\text{ст}} = -1/\sqrt{5} \cdot 10^{-10} \cdot 2.9 \cdot 10^4 = 2.6 \cdot 10^2 \text{ сек.}$, что существенно меньше экспериментально определенного времени $t^* \approx 6 \cdot 10^3 \text{ сек.}$, в течение которого линейная зависимость w_{O_2} от t не выполняется.

5. Рост параметра $k_2/\sqrt{k_b}$ с увеличением степени окисления. Ранее [3] было показано, что это является причиной появления нелинейного участка на кинетической кривой поглощения O_2 при инициированном окислении ПП. Можно думать, что этот фактор в основном определяет также не выполнение уравнения (1) на начальной стадии автоокисления.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
2. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, 265, 1978.
3. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., B20, 145, 1978.
4. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A19, 1244, 1977.
5. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1974.
6. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
7. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596, 1976.
8. P. Richters, Macromolecules, 3, 262, 1970.
9. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Скларова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
10. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
11. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
12. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A14, 1552, 1972.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 96.
14. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Мартиросян А. А., Караджян Э. Г., Дрмян Г. Р.

Среди основных характеристик, определяющих надмолекулярную организацию полимеров, немаловажную роль играют такие параметры, как плотность и объем элементарной ячейки кристаллитов. К ним можно отнести также число Лопшидта (для данного вещества), знание которого позволит сделать определенные выводы о расположении полимерных цепей в надмолекулярной организации полимеров.

Определение этих параметров осуществляется рядом методов, обладающих определенной степенью точности. К примеру, характеристические параметры кристаллической ячейки, а следовательно, и ее объем определяются методом рентгеноструктурного анализа — получением периодов

решетки в трех основных направлениях [1]. Дальнейшая расшифровка полученных рентгенограмм также связана с трудоемкими операциями. Нужно отметить, что упомянутый рентгенографический метод для достаточно точного определения объема ячейки применяется лишь для монокристаллов. Для поликристаллических и полимерных веществ этим методом, наиболее точным среди имеющихся других методов, вообще невозможно найти объем ячейки.

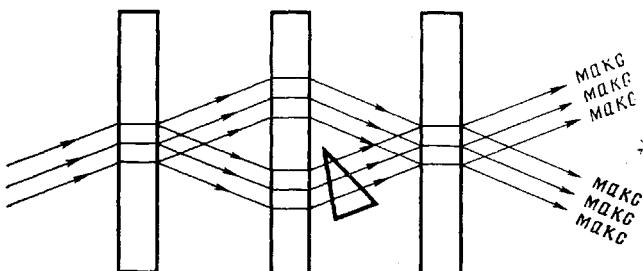


Рис. 1. Схема интерферометра с клином

Метод, предлагаемый нами, позволяет определять любой из названных параметров для любых веществ при однократном получении рентгенограммы.

В предлагаемом методе был использован трехблочный рентгеновский интерферометр по Лауз, изготовленный из бездислокационного монокристалла кремния. Ориентации кристалла интерферометра и ход лучей в нем показаны на рис. 1. Рентгеновский пучок, падая на первый кристаллический блок (расщепитель S) под углом Брегга, расщепляется на два пучка (проходящий и дифрагированный), которые в свою очередь дифрагируют во втором кристаллическом блоке (зеркальный блок M) и налагаются у входной поверхности третьего блока (анализатор A). В облучаемых областях отражающие плоскости имеют разбросы межплоскостных расстояний и повернуты друг относительно друга (вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений), следовательно, между налагаемыми лучами всегда имеются разности фаз, т. е. в выходящих пучках наблюдаются интерференционные картины (в этом случае они называются муаровыми узорами). Если один из пучков проходит через клиновидное тело, то период интерференционной картины меняется из-за внесения клином добавочной разности фаз. Если известны преломляющийся угол клина, длина рентгеновской волны и периоды интерференционных полос (без клина и с клином) можно с большой точностью определить показатель преломления вещества клина формулой [2]

$$\delta = \frac{\lambda}{4l_0 l \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2}} \left(l_0 - l + \sqrt{(l_0 - l)^2 - 4l_0 l \operatorname{tg}^2 \frac{\Phi}{2}} \right) + \delta_0,$$

где δ и δ_0 — единичные декременты показателя преломления вещества и воздуха соответственно, λ — длина волны, l_0 и l — периоды полос без клина и с клином соответственно, Φ — преломляющий угол клина.

Измеряя единичные декременты показателя преломления вещества, можно определить число Лошмидта для данного вещества, плотность и объем ячейки его. Плотность определяется по формуле [3]

$$\rho = 3,67 \frac{A}{Z} \frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{-11},$$

где Z — полное число электронов в атоме, A — атомный вес, λ — длина волны падающего излучения. Знание плотности вещества с высокой точностью

позволит с такой же точностью определить объем элементарной ячейки и число Лошмидта.

Объем элементарной ячейки определяется по формуле [4]

$$V = \frac{Nm_h \cdot M}{\rho},$$

где N — число молекул в ячейке, m_h — масса атома водорода, ρ — плотность исследуемого вещества, M — молекулярная масса.

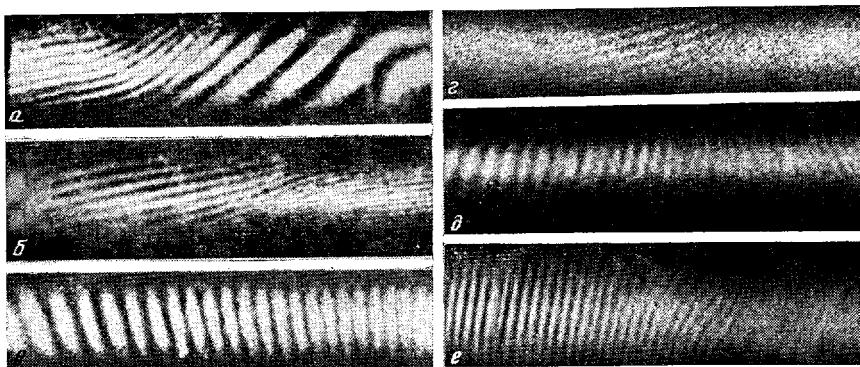


Рис. 2. Интерферограммы без клина и с клином из полихлоропрена (a, б), ПММА (c, d) и алюминия (d, e).

Число Лошмидта для данного вещества определялось по формуле работы [5]

$$N_L = \frac{\rho N_A}{A},$$

где N_A — число Авогадро, A — атомная масса.

При определении вышеуказанных параметров для величин m_h , A и N_A брали значения с очень малой погрешностью, так $m_h = 1,67329 \cdot 10^{-24}$ г [6], $N_A = 6,02209 \cdot 10^{23}$ [7]. Атомные массы были также взяты из работы [6]. Благодаря большой точности исходных величин, ошибка в определении числа Лошмидта и объема ячейки не превышает $10^{-3}\%$.

В данной работе нами рассчитаны эти характеристики для трех стандартных полимеров — полиметилметакрилата, полистирола и полихлоропрена.

Из этих полимеров изготавливали клиновидные образцы методом, описанным в работе [8]. От последних получали рентгеноинтерферограммы и по ним рассчитывали значения нужных характеристик. Все снимки получали при излучении CuK_{α} (рис. 2).

В таблице приведены рассчитанные значения указанных характеристик и для сравнения — те же значения из литературных данных.

Для подтверждения справедливости полученных экспериментальных результатов в вычислении объема элементарной ячейки мы рассчитали этот объем, исходя из литературных данных (знай периоды решетки и ее сингонию, можно найти $V_{\text{яч}}$). Значения $V_{\text{яч}}$, полученные нами из экспериментов и из литературных данных, хорошо согласуются для всех трех веществ. Более того, чтобы проверить значения, полученные для числа Лошмидта, мы брали отношения $1/V_{\text{яч}}$ и $N_L/N_{\text{яч}}$, значения которых приведены в таблице. Эти отношения должны быть равны друг другу, поскольку оба они показывают число ячеек в 1 см^3 . Как видно из таблицы, эти отношения совпадают до второго знака после запятой.

Можно сделать следующие выводы. Рентгеноинтерферометрический метод определения плотности вещества позволяет с большой точностью и легко определить объем элементарной ячейки и число Лошмидта. Эти характеристики чрезвычайно важны для исследований надмолекулярной организации структуры полимеров. Их знание позволяет однозначно решить вопрос о расположении макромолекул в структурных образованиях: кристаллитах, монокристаллах, сферолитах и других морфологических единицах высокомолекулярных соединений. Кроме того, этот метод одинаково

Характеристики полимеров, полученные рентгеноинтерферометрическим методом

Вещество	$\rho, \text{г/см}^3$	$N_L \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-21}, \text{см}^3$ (из эксперимента)	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-12}, \text{см}^3$ (из лит. данных)	$1/V_{\text{яч}}$	$N_L/N_{\text{яч}}$
Полиметакрилат	1,155411	6,95980	2,8986	2,70	0,34499	0,34620
Полистирол	1,08050	6,25421	2,90205	3,20	0,34458	0,34712
Полихлоропрен	1,31073	8,92523	0,45193	0,35	2,21271	2,21854

хорош для веществ поликристаллических и монокристаллических (неорганических, органических и высокомолекулярных соединений).

Таким образом, предложенный рентгеноинтерферометрический метод определения вышеупомянутых характеристик не только отличается чрезвычайным удобством в его применении для любых веществ, но и незаменим при определении объема ячейки и числа Лошмидта для высокомолекулярных соединений.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Русаков, Рентгенография металлов, Атомиздат, 1977.
2. Т. О. Эйрамдзян, Ф. О. Эйрамдзян, П. А. Бецирганян, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 172, 1974.
3. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей. Изд-во иностр. лит., 1950.
4. М. М. Уманский, Рентгенография металлов, Металлургиздат, 1967.
5. U. Bonse, G. Materlik, Z. Phys., 253, 232, 1972.
6. Ф. А. Королев, Курс физики, Просвещение, 1974.
7. R. D. Deslattes, A. Henns, H. A. Bowman, R. M. Schoonover, C. L. Carroll, Optical Physics Division, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234, 1974.
8. А. А. Мартirosyan, Ю. А. Рапян, Высокомолек. соед., A14, 1677, 1972.

УДК 541.64:536.7:547.458.81

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Файнберг Э. З., Прохоров А. В., Сергеева В. Н.

Высокая температура стеклования целлюлозы, приближающаяся к температуре начальной стадии пиролиза, не позволяет применять термические воздействия для осуществления структурных переходов в данном полимере. Трансформация структуры с получением из целлюлозы I модификаций II – IV невозможна без привлечения стадий взаимодействия целлюлозы с активными реагентами, к которым в первую очередь относятся вода и водные растворы щелочей. В частности, так осуществляется важный для технологической практики структурный переход целлюлозы I в целлюлозу II.