

В таблице приведены величины коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости гелия для ПЭ. Сравнение коэффициентов переноса и эффективной энергии активации проницаемости, полученных для ПЭ-трубок, с данными, полученными в [8] для ПЭ-пленок, показало хорошую сходимость результатов в обоих случаях.

Разработанная конструкция диффузионной ячейки позволяет проводить исследование переноса газов через полимеры в виде трубок с помощью газового хроматографа в широком интервале температур.

Поступила в редакцию
19 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Яковлев, Технология изготовления изделий из пластмасс, «Химия», 1968, стр. 300.
2. A. G. Ferrari, Mod. Plast, 1964, N 10, 153.
3. J. K. Stansfield, Gas. Chromatogr., 1968, 158.
4. W. Theilacker, Angew. Chemie, 66, 641, 1954.
5. A. H. Carwin, C. Karr, Analyt. Chem., 20, 1116, 1948.
6. K. Petanides, G. Heimke, Chem. Technol., 2, 290, 1973.
7. P. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 16.
8. В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.

УДК 541.64:539.3

УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

Г. А. Белинский, Л. А. Мазлова, В. Д. Смирнов,
И. Г. Твердохлеб, В. И. Герасимов

Приведена схема установки, в которой для структурно-механических исследований образцов используются одновременно следующие методы: дифракция рентгеновых лучей в больших и малых углах, тензометрия, дифференциальный термический анализ. Возможности установки иллюстрируются результатами по исследованию процесса отжига и плавления ориентированного кристаллического полимера.

Обычные методы дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах из-за необходимости длительных экспозиций не могут быть использованы для исследования структурных превращений, происходящих в процессе различного рода воздействий на изучаемый объект. Исключение составляют случаи, когда экспозиционное время может набираться многократным повторением исследуемого процесса. Так, при изучении структурных изменений, происходящих в закристаллизованных полимерных образцах в процессе упругого нагружения [1] благодаря использованию стробоскопического эффекта дифракцией рентгеновых лучей удалось зафиксировать параметры элементарной ячейки на определенных фазах нагружения. Общая экспозиция набиралась за счет большого числа циклов нагружения образца. В случае, когда воздействие на полимер приводит к необратимым изменениям в структуре, как, скажем, при отжиге или плавлении, экспозиция может быть набрана повторением процесса для нескольких образцов [2]. Очевидно, в обоих случаях результаты получаются усредненными по большому числу измерений.

Использование в последнее время рентгеновских электронно-оптических преобразователей для регистрации и усиления дифракционных картин [3-6] позволяет значительно сократить времена экспозиций и получать достаточное количество информации в процессе одного опыта. Это обстоятельство значительно расширяет возможности использования метода дифракции рентгеновых лучей для проведения одновременных исследований параллельно с другими физико-химическими методами.

В данной работе описывается установка, на которой можно одновременно исследовать следующие характеристики изучаемых объектов: кристаллическую структуру (дифракция рентгеновых лучей в больших углах), надмолекулярную структуру (дифракция рентгеновых лучей в малых углах), термодинамическое состояние (ДТА), механические свойства (тензометрическое измерение механических напряжений в образце), температуру образца.

Блок-схема установки показана на рис. 1. Основным элементом установки является агрегат для проведения рентгенографических исследований в больших и малых углах [6]. В качестве источника рентгеновых лучей использовали трубку с вращающимся анодом фирмы «Rigaku Denki» (размер фокуса $30 \times 1200 \text{ мкм}^2$; напряжение $U_a = 60 \text{ кв}$, сила тока $I_a = 7 \text{ ма}$). Регистрировали рассеянное на образце излучение рентгеновским электронно-оптическим преобразователем (РЭОП), усиливающим ди-

К статье Г. А. Белинского и др., к стр. 721

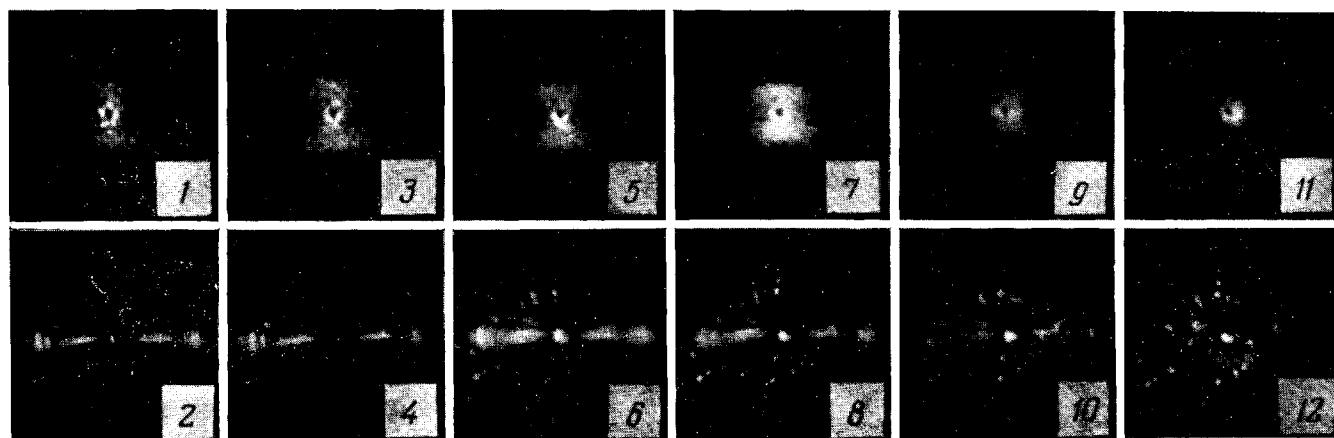


Рис. 4. Рентгенограммы в малых (верхний ряд) и больших (нижний ряд) углах для образцов ориентированного ПЭ, снятые при различных температурах
 $T, {}^{\circ}\text{C}$: 1 — 34, 2 — 35, 3 — 74, 4 — 78, 5 — 117, 6 — 120, 7 — 128, 8 — 130, 9 — 136, 10 — 138, 11 — 140, 12 — 142

фракционную картину в 10^5 — 10^6 раз. Наличие мощного источника рентгеновых лучей и применение РЭОП позволяют наблюдать визуально рентгеновские дифракционные картины в больших и малых углах и регистрировать их на фотопленку с достаточно короткими экспозициями (порядка нескольких секунд). Эта особенность установки дает возможность проводить рентгено графические исследования объектов, структура которых меняется во времени (например, исследовать влияние тепловых или механических воздействий на полимеры).

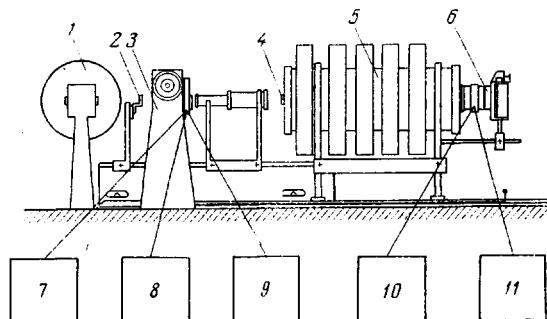


Рис. 1. Блок-схема установки для комплексных структурно-механических исследований полимеров

(1 — источник рентгеновых лучей, 2 — коллиматор, 3 — рамка для растяжения и печь, 4 — ловушка первичного пучка, 5 — РЭОП, 6 — фотоаппарат, 7—11 — регистрация температуры, ΔT , σ (нГ/мм^2 и дифрагированных рентгеновых лучей в малых и больших углах соответственно)

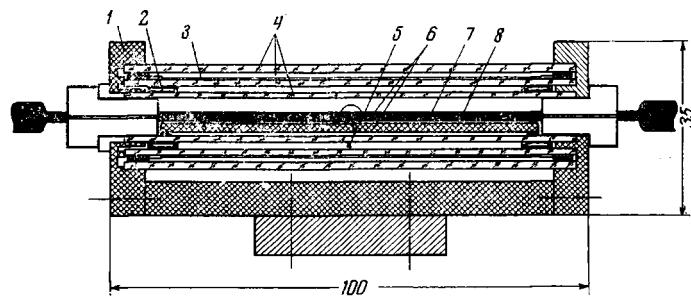


Рис. 2. Схема нагревательной печи:

(1 — корпус печи, 2 и 3 — торцевой и основной нагреватели, 4 — кварцевые трубы, 5 и 6 — регулирующая и дифференциальная термопары, 7 — образец, 8 — эталон)

Кроме рентгенограмм в больших и малых углах во время опыта на установке возможна регистрация механических напряжений, приложенных к образцу. Для этого полоски ориентированного или изотропного полимера зажимают в специальной рамке, которая позволяет проводить исследования в процессе растяжения или при постоянной их длине (например, изучать релаксацию напряжений в изометрических условиях). Напряжения измеряются по микропрогибу упругой стальной балочки, на которую наклеены тензодатчики. Электрический сигнал с тензодатчиков, пропорциональный измеряемому напряжению, усиливается тензометрическим усилителем УТ-4-1 и после усиления подается на самопищущий прибор КСП, на ленте которого записывается тензограмма. Рамка вместе с образцом и тензодатчиками может перемещаться вдоль оси рентгеновской установки, плавно изменения регистрируемые углы дифракции от больших ($2\theta \approx 50^\circ$) до малых ($2\theta \approx 10^\circ$).

Для изучения влияния температуры на структуру и тепловые свойства объектов сконструирована специальная нагревательная печь (рис. 2), которая устанавливается на рамке для растяжения. Корпус печи состоит из трех коаксиальных цилиндров из кварцевого стекла. Для прохождения через печь рентгеновского пучка во всех трех цилиндрах делаются отверстия, которые для уменьшения теплообмена закрываются тонкой слюдой (7—10 мкм). Между наружными и средними цилиндрами проложена основная нагревательная обмотка, задающая температуру в печи. Три цилиндра потребовались для уменьшения радиального градиента температур и уменьшения влияния внешних условий на температурный режим рабочего объема печи. Осевой температурный градиент уменьшается торцевыми нагревателями с независимым питанием. Введение таких нагревателей в конструкцию позволило получить довольно

протяженную область рабочего объема с постоянной температурой. Питание печи осуществляется таким образом, что возможны следующие режимы ее работы: линейное повышение или понижение температуры с различными скоростями ($\geq 0,5$ град/мин) и изотермический режим (точность поддержания температуры $\pm 0,3^\circ$).

Дифференциальный термический анализ исследуемых образцов проводится путем сравнения температуры образца и эталона. Этalon, совпадающий с образцом по размерам, изготавливается из оксида алюминия, которая имеет близкие к полимерам значения теплоемкости. Этalon помещается в ту же печь, что и образец,

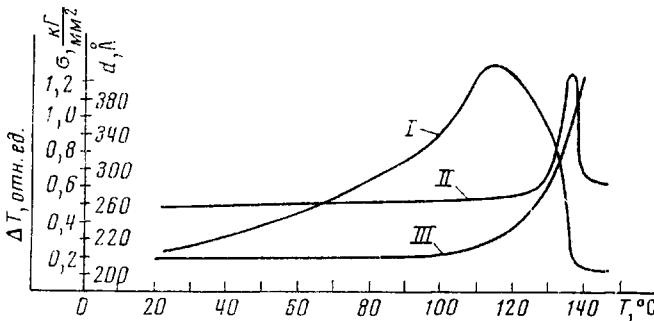


Рис. 3. Результаты одновременного исследования образцов ориентированного ПЭ:

I — тензометрическая кривая, II — термограмма, III — большие периоды (соответствующие рентгенограммам в больших и малых углах см. рис. 4)

и отделяется от него тонкой пластинкой слюды. Температура образца и эталона измеряется медью-константановыми термопарами ($d=0,07$ мм), соединенными по дифференциальной схеме. Термопары крепятся на образец и эталон одинаковым образом с помощью зажимов из тонкой бериллиевой бронзы. При таком способе закрепления термопар довольно удобно менять образцы. В то же время чувствительность измерения имеет достаточную величину, а базовая линия для двух эталонов имеет вид прямой, незначительно отклоняющейся от нуля. Дифференциальный сигнал с термопар усиливается усилителем постоянного тока Ф-116 и регистрируется на самопищущем приборе.

Все рассмотренные выше характеристики могут быть записаны на различных самописцах или на одном многоточечном. В качестве примера на рис. 3 и 4* приведены результаты, полученные в одном эксперименте по отжигу и плавлению ориентированного ПЭ. Полистилен высокой плотности подвергали предварительно односторонней вытяжке на 1000% при 110°. Образец сечением $1,5 \times 1,5$ мм² зажимали в рамке и нагревали в печке при постоянной длине с постоянной скоростью 2 град/мин. Одновременно проводили съемку рентгенограмм в больших и малых углах, регистрацию напряжений, фазового состояния и температуры образца. Полученные графики зависимости всех параметров от времени, как это реально получается в эксперименте, были перестроены в зависимость от температуры (рис. 3). Кроме графиков, на рис. 4 приведены наиболее характерные из полученных рентгенограмм в больших и малых углах. Результаты, полученные одновременно различными методами для одного и того же образца, позволяют более строго выявить взаимосвязь между свойствами исследуемого полимера.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
2 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kawai, T. Ito, S. Suchire, Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 32, 416, 1970.
2. K. Sakurai, K. Miyasaka, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1578, 1974.
3. B. A. Брызгунов, М. М. Бутслов, М. А. Мокульский, Докл. АН СССР, 185, 782, 1969.
4. B. A. Брызгунов, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 6, 188.
5. R. S. Stein, T. Oda, J. Polym. Sci., B9, 543, 1971.
6. M. M. Бутслов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.

* Рис. 4, см. вклейку к стр. 537.