

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ
ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО
РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА**

*А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова,
С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев*

Проведено сравнение методов калибровки эталонов для определения интенсивности первичного рентгеновского пучка. Изучена возможность применения методов измерения интенсивности меридионального малоуглового рентгеновского рассеяния и измерения рассеяния в абсолютных единицах для оценки изменения строения аморфных областей при отжиге и упругой деформации ориентированных пленок ПЭ.

Для оценки плотности аморфных областей ρ_a в ориентированных пленках и волокнах различных аморфно-кристаллических полимеров широко применяется методика упругого растяжения образцов вдоль оси ориентации в сочетании с регистрацией изменения интенсивности малоуглового меридионального рефлекса. Было найдено [1–3], что ρ_a в ориентированных полимерах, рассчитанная по этой методике в предположении неизменной массы аморфных областей и их однородной деформации при растяжении составляет 0,5–0,7 от ρ_k – плотности кристаллической фазы. В работе [4] на основе модели фибриллы с пучностями в аморфной фазе было получено $\rho_a/\rho_k \sim 0,87–0,97$, однако в расчете использовали постулированный закон изменения ρ_a при упругой деформации.

В работе [5] методом измерения абсолютной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (метод АИ) определяли поведение $\Delta\rho = \rho_k - \rho_a$ при отжиге ориентированных пленок ПЭ, однако в этой работе не исследовали поведение $\Delta\rho$ при упругой деформации пленок.

Цель данной работы – изучение возможности применения метода АИ к оценке структурных превращений при термомеханических обработках ориентированных пленок ПЭ и, в частности, при их упругой деформации вдоль оси ориентации.

Теоретические основы метода. Под абсолютной интенсивностью малоуглового рентгеновского рассеяния понимают отношение интенсивности рассеяния к интенсивности падающего первичного пучка рентгеновского излучения [6]. Измерение интенсивности рассеяния в абсолютных единицах позволяет определить среднеквадратичную флуктуацию электронной плотности в образце, что дает ценную информацию о строении полимера.

Основы теории малоуглового рассеяния для случая коллоидной системы с плотной упаковкой были сформулированы в [7, 8]. Расчет интенсивности дифракции от фибриллы с периодическим распределением электронной плотности вдоль оси проведен в работе [9]. Было показано, что среднеквадратичная флуктуация электронной плотности по фибрилле $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ (здесь η – электронная плотность, моль-электронов/ см^3) связана с интенсивностью рассеяния $I_{||}(2\theta)$, регистрируемой под углом дифракции 2θ щелью, параллельной оси фибриллы, соотношением

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = \frac{2\pi m^2 c^4 a}{I_0 V e^4 \lambda^3 N_A^2} \int I_{||}(2\theta) 2\theta d(2\theta) \quad (1)$$

В этой формуле $e^4/m^2 c^4 = 7,9 \cdot 10^{-28} \text{ см}^2$; a – расстояние образец – плоскость регистрации, см; N_A – число Авогадро; V – облучаемый объем; $\lambda = 1,542 \cdot 10^{-8}$ см для $\text{Cu}K_\alpha$ -излучения; I_0 имеет смысл энергии, приходящейся на 1 см длины первичного пучка в плоскости регистрации для случая щелевой коллимации. Аналогичная зависимость, связывающая $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ и $I_{||}(2\theta)$, была получена для сферически симметричного распределения электронной плотности и щелевой коллимации пегзичного пучка [6].

Можно показать, что для двухфазной аморфно-кристаллической системы с электронными плотностями η_a и η_k и объемными долями W_a и W_k

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle - \langle \eta \rangle^2 = (\eta_k - \eta_a)^2 \cdot W_k W_a = (\Delta\eta)^2 \cdot W_k (1 - W_k) \quad (2)$$

Электронная плотность η связана с массовой плотностью ρ соотношением: $\rho = \left(\sum_i M_i / \sum_i Z_i \right) \eta$, где Z_i и M_i – заряд и масса i -го атома, составляющего повторяющуюся единицу вещества. Для ПЭ ($-\text{CH}_2-$) $\sum_i Z_i = 8$ и $\sum_i M_i = 14$, следовательно, $\eta \approx 0,571 \rho$. Из уравнений (1) и (2) получаем

$$(\Delta\eta)^2 W_k (1 - W_k) = (\text{const}/I_0) \int I(2\theta) 2\theta d(2\theta) \quad (3)$$

Таким образом, измеряя на опыте величины $I_{\parallel}(2\theta)$, I_0 и W_k , можно найти разность электронных (а следовательно, и массовых) плотностей кристаллической и аморфной фаз исследуемого образца.

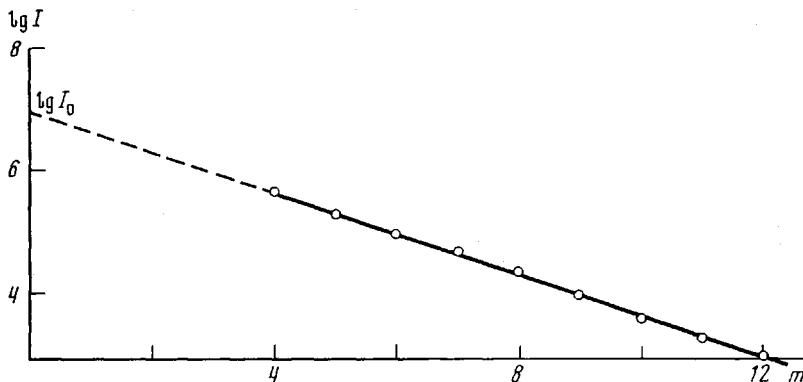


Рис. 1. Зависимость $\lg I$ от t в наборе; $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение

Экспериментальное определение $(\Delta\eta)^2$. Регистрация интенсивности рассеяния $I_{\parallel}(2\theta)$. На практике величина $I_{\parallel}(2\theta)$ в выражении (3) измеряется в некотором интервале углов от $2\theta_{\min}$ до $2\theta_{\max}$. Величина $2\theta_{\min}$ определяется разрешающей способностью установки регистрации рассеяния (обычно несколько угловых минут). Если в образце доля рассеивающих частиц с размерами, превышающими максимально регистрируемые, мала, то экстраполяцию I_{\parallel} к $2\theta=0$ можно выполнить в координатах Гинье $\lg I_{\parallel} - (2\theta)^2$ [6]. В выражении (3) используется произведение $I_{\parallel}(2\theta) \cdot 2\theta \rightarrow 0$ при $2\theta \rightarrow 0$, что уменьшает влияние ошибки экстраполяции.

Величина $2\theta_{\max}$ определяется из того условия, что при $2\theta \geq 2\theta_{\max} I_{\parallel}$ становится неотделимой в пределах экспериментальной ошибки от постоянной составляющей кривой рассеяния.

Определение интенсивности пучка. Значение I_0 обычно на три – четыре порядка превышает верхний порог скорости счета ионизационных счетчиков рентгеновского излучения. Для проведения абсолютных измерений первичный пучок необходимо ослабить с помощью аттенюатора той или иной конструкции [10]. Однако изготовление и использование таких приспособлений достаточно сложны [6, 10].

Нами было найдено, что метод ослабления монохроматического первичного пучка металлическим поглотителем [11] и использование вторичного эталона позволяют быстро и с достаточной точностью определять I_0 .

В данной работе измерения I_0 и калибровку вторичного эталона проводили на малоугловый камере с щелевым коллиматором типа Кратки и регистрацией рассеяния спиритилляционным счетчиком СРС-1-0. Геометрия камеры (расстояние образец – плоскость регистрации и высоты щелей) воспроизводила геометрию серийной установки регистрации малоуглового рентгеновского рассеяния КРМ-1. Для монохроматизации первичного пучка использовали плоский монохроматор из пиролитического графита, установленный перед входной щелью коллиматора. Измерения проводили на $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении. В качестве аттенюатора использовали набор никелевых фольг толщиной по 18 мкм. Усреднение ослабления набора проводили циклической перестановкой фольг [11].

На рис. 1. приведена зависимость логарифма регистрируемой интенсивности I первичного пучка от числа фольг t в наборе. Методом наименьших квадратичных

отклонений были определены интенсивность первичного пучка при нулевой толщине набора $I_0 = (6,53 \pm 0,06) \cdot 10^4$ имп/сек и коэффициент поглощения материала аттенюатора $\mu = 439 \pm 2$ см⁻¹. Последнее значение хорошо согласуется с известным из литературы значением $\mu_{Ni} = 438$ см⁻¹ [12] для Cu K_α-линии.

В качестве вторичного эталона использовали интенсивность меридионального малоуглового рефлекса ориентированного отожженного ПЭ Marlex-5005 (эталон А) и интенсивность средней точки линейно спадающей части кривой рассеяния того же неориентированного ПЭ (эталон В на рис. 2). Этalon A использовали для приемных щелей с угловой шириной до 2°, эталон B – до 10°. Калибровку эталонов проводили согласно методике [13]. Для I_0 из рис. 1 интенсивность эталона A, нормированная на

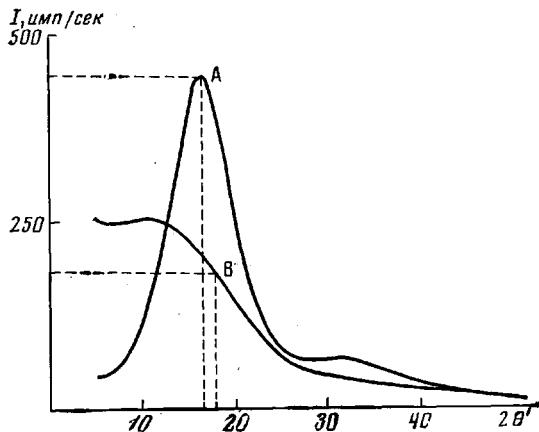


Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для эталонов А и В; $I_0 = 5,4 \cdot 10^6$ имп/сек

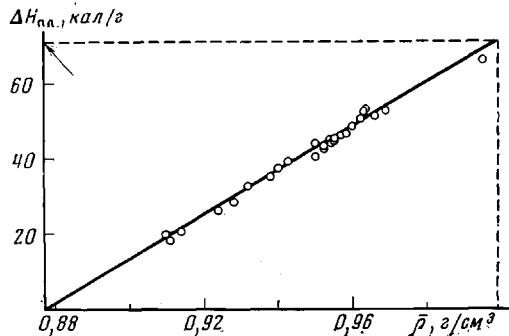


Рис. 3. Корреляционная зависимость теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ и средней плотности $\bar{\rho}$ образцов ПЭ. Стрелкой показано значение ΔH полностью кристаллического образца ПЭ ($\bar{\rho} = \rho_k$)

площадь приемной щели, составила $4,41 \cdot 10^2$ имп/сек. Таким образом была установлена связь между I_0 и интенсивностями эталонов, что позволило быстро определять величину I_0 .

Откалиброванные эталоны А и В использовали для определения I_0 в установке КРМ-1, на которой проводили все малоугловые рентгенографические исследования образцов, описанные ниже. Для рабочего режима рентгеновской трубы БСВ-11 $U=32$ кв и $i=13$ ма, $I_0=5,4 \cdot 10^6$ имп/сек. При этом I_0 , определенная с помощью стандартного эталона Кратки [12]*, отличалась от I_0 , найденной с эталоном А, на 6%.

Определение объемной доли кристаллической фазы. Определение W_k проводили рентгенографическим методом под большими и малыми углами и калориметрическим методом по теплоте плавления образцов.

Для рентгенографического определения W_k использовали соотношение $W_k = l_{002}/L$, где l_{002} – размер кристаллита вдоль направления цепи, определяемый по уширению

* Авторы приносят искреннюю благодарность А. Т. Дембо и Н. И. Сосфенову за предоставление эталона Кратки для сравнительных измерений.

рефлекса 002 ПЭ, L – большой период, определяемый из положения малеуглового меридионального рефлекса. Следует отметить, что величина W_k , определяемая рентгенографически, характеризует так называемую степень кристалличности по фибрille и может быть завышена относительно объемной степени кристалличности. По всей видимости, W_k , определяемая калориметрически, более близка к объемной степени кристалличности.

Измерение теплот плавления $\Delta H_{пл}$ исследуемых образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2. Для предотвращения рекристаллизации образцов во время измерений применяли достаточно быстрые скорости нагревания (12,5; 25 и 50 град/мин). Ошибка в определении $\Delta H_{пл}$ для каждого

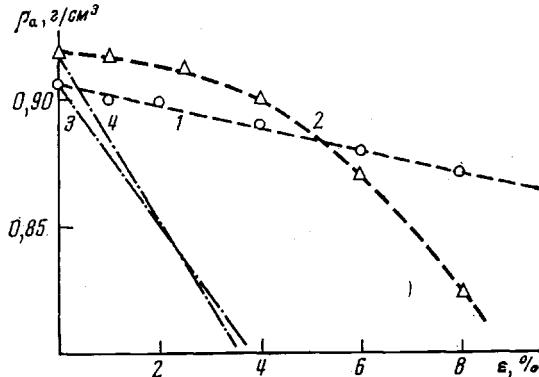


Рис. 4. Зависимость плотности аморфных областей ρ_a в ориентированных пленках ПЭ от степени упругого растяжения ε :

1, 2 — расчет по методу АИ для образцов ПЭМ и ПЭМ₁₂₀; 3, 4 — расчет по уравнению (5) при постоянной массе аморфного промежутка

из образцов не превышала $\pm 3\%$. С целью проверки корректности определения W_k калориметрическим методом были измерены теплоты плавлений изотропных и ориентированных пленок различных образцов ПЭ (разветвленного и линейного; закаленных и отожженных). Для тех же образцов определяли при 25° в градиентных трубах толуол – хлорбензол и ацетон – вода средние плотности ρ с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. Было получено линейное соотношение между значениями $\Delta H_{пл}$ и ρ образцов (рис. 3). Обработкой зависимости $\Delta H_{пл}$ от ρ по методу наименьших квадратичных отклонений получили $\Delta H_{пл}=71 \pm 2 \text{ кал/г}$ при $\rho=\rho_k=0,999 \text{ г/см}^3$ и $\Delta H_{пл}=0$ при $\rho=\rho_a=0,877 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$. Найденная зависимость $\Delta H_{пл}$ от ρ позволяла по измеренной ρ находить соответствующее значение $\Delta H_{пл}(\rho)$ с точностью порядка точности непосредственного измерения $\Delta H_{пл}$.

Для калориметрического определения W_k использовали соотношение $W_k(\Delta H)=[\Delta H_{пл}(\rho)/\Delta H_{пл}(\rho=\rho_k)] \frac{\rho}{\rho_k}$, где $\Delta H_{пл}(\rho=\rho_k)=71 \text{ кал/г}$ [14].

Таблица 1
Значение $\Delta\rho$ в ориентированных пленках ПЭ

Образец	$(\langle \Delta\eta^2 \rangle \cdot 10^3, \text{ моль-эл/см}^3)^2$	$(W_k)_{рент}$	$W_k(\Delta H)$	$\Delta\rho (\text{г/см}^3)$ для	
				$(W_k)_{рент}$	$W_k(\Delta H)$
ПЭМ	0,366	0,67	0,62	0,071	0,068
ПЭНД	0,366	0,74	0,59	0,076	0,068

В табл. 1 приведены значения $\langle \Delta\eta^2 \rangle$, $(W_k)_{рент}=l_{002}/L$ и $W_k(\Delta H)$, а также найденные из уравнения (3) $\Delta\rho$ для ориентированных пленок линейного ПЭ с $M_n=550\,000$ (ПЭНД) [15, 16] и линейного ПЭ марки Marlex-5005 с $M_n=100\,000$ (ПЭМ); степень вытяжки пленок 800%.

Отметим, что хотя $(W_k)_{рент}$ и $W_k(\Delta H)$ отличаются друг от друга для ПЭНД на 25%, значения $\Delta\rho$ в ПЭНД, вычисленные с учетом этих величин, отличаются на 12%, что находится в пределах ошибки определения $\Delta\rho$, оцененной из уравнения (3) и составляющей 10–15%. Таким образом, выбор методики определения объемной доли кристаллической фазы в образце не оказывает заметного влияния на нахождение значения $\Delta\rho$ по методу АИ, что является достоинством этого метода.

Расчет плотностей ρ_k и ρ_a . Методом АИ можно определить лишь разность $\Delta\rho = \rho_k - \rho_a$. Для определения значений ρ_k и ρ_a в отдельности необходимо использовать еще одно соотношение между этими величинами или непосредственно определить одну из этих величин. В работе [5] предложили определять плотность ρ_a по положению максимума аморфного гало $2\theta_a$ на большеугловых дифрактограммах. Однако нами было найдено, что значение $2\theta_a$ в пределах ошибки эксперимента не изменяется при упругом растяжении пленок ПЭ вдоль оси ориентации.

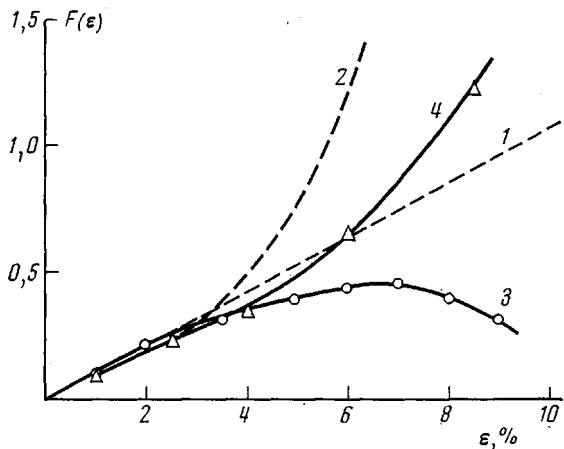


Рис. 5. Зависимость $F(\varepsilon)$ от ε :

1, 2 — рассчитано для $\Delta\rho(\varepsilon)$, найденных методом АИ по зависимостям (1) и (2) из рис. 4 для образцов ПЭМ и ПЭМ_{1,0}; 3, 4 — экспериментальные значения тех же образцов

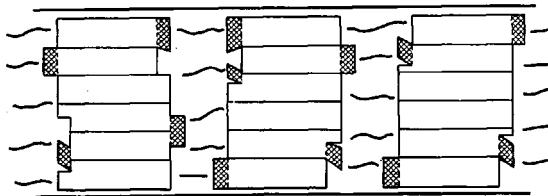


Рис. 6. Схема деформации кристаллитов при растяжении двухфазной фибриллы, показывающая увеличение массы аморфного промежутка (заштриховано)

Значение ρ_k , оцененное рентгенографически под большими углами, также не изменяется при различных термомеханических обработках образцов [1, 16]. Поэтому в данной работе для определения ρ_k и ρ_a измеряли методом градиентных труб среднюю плотность образцов

$$\bar{\rho} = \rho_k W_k + \rho_a (1 - W_k)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho_a &= \bar{\rho} - \Delta\rho W_k \\ \rho_k &= \rho_a + \Delta\rho \end{aligned} \tag{4}$$

Сравнение рентгенографических методик определения ρ_a . В работах [1–3] показано, что на основе двухфазной модели гладкой фибриллы метод упругого растяжения ориентированных пленок полимеров вдоль оси ориентации в сочетании с анализом поведения интенсивности малоуглового меридионального рефлекса позволяет оценить отношение ρ_a/ρ_k . При этом в основу рассмотрения была положена предпосылка однородности деформирования аморфных промежутков и неизменность их массы. В этом случае зависимость средней плотности аморфных промежутков от степени упругого растяжения ε вдоль оси ориентации описывается уравнением

$$\rho_a(\varepsilon) = \rho_a(0) / (1 + \varepsilon / (1 - k_0)), \tag{5}$$

где k_0 — доля кристаллита в большом периоде.

В работе [4] рассматривали модель фибриллы с пучностями в аморфной фазе. При этом закон изменения ρ_a описывали уравнением

$$\rho_a(\varepsilon) = \rho_a(0) / [(1 - \text{const}' \cdot \varepsilon) (1 + \varepsilon / (1 - k_0))], \quad (6)$$

где первый сомножитель в знаменателе связан с затягиванием пучностей внутрь фибриллы при растяжении.

Следуя работе [1], обозначим $I(\varepsilon)$ – интенсивность меридионального малоуглового рефлекса для ориентированной пленки со степенью растяжения ε вдоль оси ориентации; $j(\varepsilon) = \sqrt{I(\varepsilon)/I(0)}$; $F(\varepsilon) = j(\varepsilon) (1 + \varepsilon)^2$.

Из анализа результатов работы [4] следует, что

$$\frac{dF}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = n = \frac{1}{1 - k_0} - \frac{1}{(\rho_k - \rho_a(0))} \cdot \frac{d\rho_a}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0}, \quad (7)$$

где n – тангенс угла наклона зависимости $F(\varepsilon)$ при $\varepsilon=0$.

Для нахождения с помощью выражения (7) величины $\rho_a(0)/\rho_k$ нужно либо найти зависимость $\rho_a = \rho_a(\varepsilon)$ и вычислить $d/d\varepsilon(\rho_a)|_{\varepsilon=0}$, либо предположить закон изменения $\rho_a(\varepsilon)$, что и было сделано в работе [1, 4] (уравнения (5) и (6)).

Из работы [17] следует, что $I(\varepsilon)$ определяется для двухфазной модели гладкой фибриллы величиной $(\rho_k - \rho_a(\varepsilon))$, где $\rho_a(\varepsilon)$ – средняя плотность аморфного промежутка. Закон изменения $\rho_a(\varepsilon)$ можно найти, измеряя $\Delta\rho(\varepsilon)$ методом АИ для упруго растянутых вдоль оси ориентации образцов при $\rho_k = \text{const}''$ [1, 5]. Тогда

$$\overline{\rho_a}(\varepsilon) = \text{const}'' - \Delta\rho(\varepsilon) \quad (8)$$

На рис. 4 приведена зависимость $\overline{\rho_a}$ от ε , найденная по методу АИ для образцов исходного ПЭМ и ПЭМ, отожженного при 120° (ПЭМ₁₂₀) в течение 2 час. в вакууме, а также рассчитанная по уравнению (5) для этих же образцов в предположении постоянной массы аморфного промежутка. Видно, что последнее условие для исследуемых образцов не выполняется, и наклон зависимости $\rho_a(\varepsilon)$ при $\varepsilon=0$ меньше, чем это следует из уравнения (5). В этом случае можно считать, что только некоторая доля α от всего исходного объема аморфного промежутка деформируется при растяжении по закону (5) с постоянной массой, другая же доля $(1-\alpha)$ сохраняет при растяжении неизменную плотность $\rho_a(0)$ и тем самым увеличивает свою массу, так что

$$\rho_a(\varepsilon) / \rho_a(0) = (1-\alpha) + \alpha / (1 + \varepsilon / (1 - k_0)) \quad (9)$$

Тогда наклон зависимости $\rho_a(\varepsilon) / \rho_a(0)$ при $\varepsilon=0$ будет равен $-\alpha / (1 - k_0)$, т. е. в $1/\alpha$ раз меньше, чем это следует из уравнения (5).

В этом предположении из уравнения (7) получаем

$$\frac{dF}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} = n = \left(\frac{1}{1 - k_0} \right) \left(\frac{1 - (1 - \alpha) \rho_a(0) / \rho_k}{1 - \rho_a(0) / \rho_k} \right) \quad (10)$$

Уравнение (10) при $\alpha=1$ дает связь наклона функции $F(\varepsilon)$ при $\varepsilon=0$ с величиной $\rho_a(0)/\rho_k$, полученной ранее в [1]. Определив на опыте долю k_0 кристаллита в большом периоде и наклон зависимости $\rho_a(\varepsilon)/\rho_a(0)$ при $\varepsilon=0$, можно из выражения (9) рассчитать величину α , после чего использовать уравнение (10) для расчета отношения $\rho_a(0)/\rho_k$.

На рис. 5 показана функция $F(\varepsilon)$ для исследуемых образцов. Видно, что при малых ε экспериментальные и теоретические значения хорошо согласуются между собой, а при больших ε наблюдается качественное соответствие между ними. Понижение экспериментального значения $F(\varepsilon)$ при больших ε относительно теоретического может быть связано с нарушениями в кристаллических областях, развивающимися при больших ε .

Для исследуемых образцов рассчитывали значения $\rho_a(0)/\rho_k$ по уравнению (10) при $\alpha=1$ (закон постоянства массы аморфного промежутка) и при α , найденных из рис. 4. Для этих же образцов на основе уравнений (1)–(4) методом АИ были рассчитаны $\rho_a(0)$ и $\rho_k(0)$ для недеформированных ($\varepsilon=0$) состояний.

Таблица 2

Значения $\rho_a(0)/\rho_k$ в ориентированных пленках ПЭ

Образец ПЭ	$\alpha=1$	α из рис. 3	по уравнениям (1)–(4)
ПЭМ	0,70	0,94	0,93
ПЭМ ₁₂₀	0,61	0,94	0,94

Из табл. 2 следует, что расчет $\rho_a(0)/\rho_k$ методом [1] в предположении $\alpha \neq 1$ приводит к значениям, близким к значениям, полученным другими методами [5, 18, 19] и, в частности, методом АИ. В свою очередь, метод АИ позволяет не только найти ρ_a и ρ_k для исходных недеформированных образцов, но и дает возможность проследить

за изменением $\rho_a(\epsilon)$ при деформации. Метод АИ указывает на увеличение, в общем случае, массы аморфной фазы в ориентированных полимерах при растяжении их вдоль оси ориентации, что может быть связано с выдергиванием материала из дефектных участков кристаллитов пучками проходных макромолекул и разрыхлением поверхности кристаллитов напряженными проходными макромолекулами (рис. 6).

Таким образом, применение метода изучения меридионального малоуглового рентгеновского рассеяния и метода АИ к задаче определения плотности аморфной фазы ориентированного ПЭ приводит к близким результатам, если учесть изменение массы аморфных областей при упругом растяжении пленок вдоль оси ориентации.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
2. K. Shimamura, S. Murakami, K. Kobayashi, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 52, 359, 1974.
3. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волотина, Высокомолек. соед., A17, 2080, 1975.
4. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, Высокомолек. соед., A13, 1993, 1971.
5. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
6. O. Kratky, Z. analyt. Chem., 201, 161, 1964.
7. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys., 20, 518, 1949.
8. G. Porod, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 124, 83, 1951; 125, 51, 109, 1952.
9. G. H. Vineyard, Acta crystallogr., 4, 281, 1951.
10. Н. И. Сосенов, Л. А. Фейгин, Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Ленинград, 1968, вып. 3, стр. 185.
11. D. L. Weinberg, Rev. Sci. Instrum., 34, 691, 1963.
12. Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин, Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1963, стр. 132.
13. O. Kratky, I. Pilz, P. J. Schmitz, J. Colloid Sci., 21, 24, 1966.
14. H. G. Kilian, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 534, 1969.
15. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
16. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
17. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 14, 1966.
18. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
19. Н. М. Больбит, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 427, 1973.

УДК 541.64:532.135

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Поляков, А. Я. Малкин, Б. А. Арутюнов, В. А. Платонов,
Н. В. Васильева, В. Г. Куличихин

Разработан метод определения тепловых эффектов при течении растворов полимеров. Рабочий узел прибора состоит из двух термостатируемых блоков, каждый из которых представляет собой систему коаксиальных цилиндров, оснащенных датчиками теплового потока. Тепловыделения, возникающие при приведении во вращение одного из цилиндров, регистрируются по дифференциальной схеме. Приведены примеры использования прибора для растворов ПИБ в цетане и поли-*n*-бензамида в ДМАА.

Измерение тепловых эффектов, сопровождающих деформирование полимерных систем, давно стало важным методом исследования термодинамики и механизма их деформирования и применялось для полимеров, находящихся в твердом и высокогибком состоянии [1–3]. Однако этот подход, по-видимому, никогда не применяли для полимеров, находящихся в текучем состоянии, хотя аналогичные по смыслу эксперименты проводили на примере пластичных дисперсных систем [4]. Тем не менее разработка метода измерения тепловых эффектов при сдвиговом течении полимерных систем представляет интерес как способ слежения за структурными превращениями при их деформировании. Некоторые типичные результаты применения этого метода для различных по характеру материалов описаны ниже.