

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Ш. Кадыров, З. П. Грозинская. Механика полимеров, 1966, 651.
2. П. И. Зубов, М. Ш. Кадыров, З. П. Грозинская, Механика полимеров, 1965, № 1, 123.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
4. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
5. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.

УДК 678.742:536.421.1

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

*А. В. Чебанов, А. М. Арьев*

Кристаллическая фаза полиэтилена (ПЭ) состоит из образований различной степени упорядоченности, и менее упорядоченные кристаллические структуры плавятся при более низкой температуре. Ступенчатый характер плавления должен находить отражение на кривых, построенных в координатах температура — свойство в виде температур переходов. Целью работы является исследование методом объемной дилатометрии влияния плотности ПЭ на температуру переходов, обусловленных ступенчатым характером плавления кристаллической фазы.

Объектом исследования служил как линейный, так и разветвленный ПЭ, закристаллизованный из расплава в брусков. Путем изменения скорости охлаждения расплава при кристаллизации, а также дополнительной кристаллизацией при отжиге были приготовлены восемь образцов различной плотности ( $d$ ) в интервале  $d = 0,915 - 0,965 \text{ г}/\text{см}^3$ . Образцы исследованы с помощью объемного дилатометра в интервале температур от 20 до 200°. Скорость нагрева 0,3°/мин. Из дилатометрических данных установили температурную зависимость удельного объема и вычислили коэффициент объемного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Конструкция дилатометра и методика эксперимента описаны в [1]. Точность определения температур переходов составляет  $\pm 0,5^\circ$ .

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельного объема образца ПЭ с плотностью 0,96  $\text{г}/\text{см}^3$ . Пересечение касательных в точке перегиба кривой соответствует температуре начала плавления ( $T_0$ ) легкоплавких кристаллических структур. Так как объем единицы массы после плавления возрастает, то кривая удельного объема круто идет вверх. Перегиб при более высокой температуре соответствует  $T_{\text{пл}}$ .

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента объемного расширения  $\alpha$  от температуры для ПЭ той же плотности. Коэффициент объемного расширения показывает скорость изменения объема с изменением температуры. Обозначим температуру, при которой кривая имеет максимум  $T_1$ , а минимум —  $T_2$ .

На подходе к максимуму кривой величина  $\partial^2 v / \partial T^2$  положительна, и скорость изменения объема с изменением температуры возрастает. Для участка кривой правее максимума величина  $\partial^2 v / \partial T^2$  становится отрицательной, и скорость увеличения объема замедляется. Увеличение объема при приближении к минимуму кривой в области температуры  $T_2$  происходит все с меньшей и меньшей скоростью. При температуре  $T_2$  заканчивает-

ся плавление кристаллической фазы и при дальнейшем нагревании скорость изменения объема остается практически постоянной. Объем растет только за счет расширения расплава, к которому относится слабо выраженный пик. Можно предположить, что его появление связано с потерей упорядоченности в пачках молекул.

На рис. 3 приведена зависимость температур переходов от плотности ПЭ. Четыре температуры перехода  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_2$  отно-

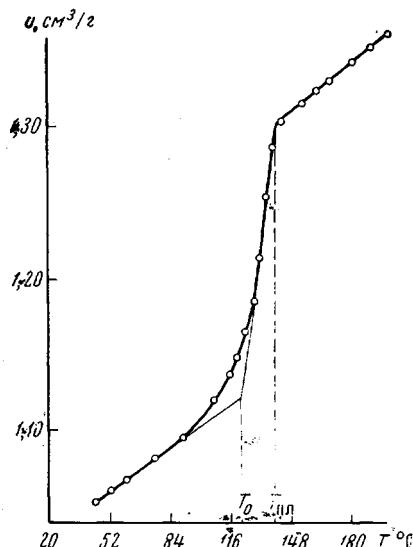


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема образца ПЭ с  $d = 0,96 \text{ г/см}^3$

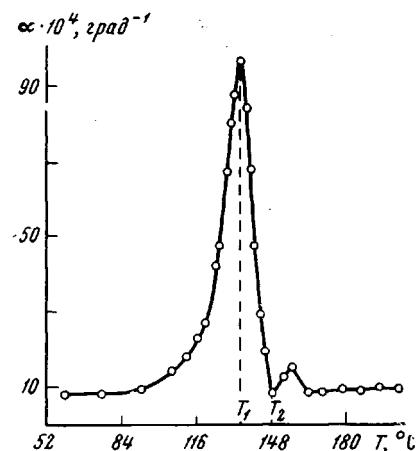


Рис. 2. Зависимость коэффициента объемного расширения  $\alpha$  от температуры для образца ПЭ с  $d = 0,96 \text{ г/см}^3$

сятся к области плавления кристаллической фазы. Температура  $T_1$  соответствует началу плавления однотипных кристаллических структур. В этом случае наблюдается наибольший прирост объема на градус нагревания, так как плавятся структуры однотипные по степени совершенства и температуре плавления.  $T_{\text{пл}}$  соответствует окончанию плавления однотипных кристаллических структур и началу плавления тугоплавкой фракции кристаллов.

Количество тугоплавких кристаллов невелико, и они незначительно влияют на прирост объема. Из рис. 1 можно установить, что прирост объема от плавления тугоплавких фракций составляет 1—2 %. (При этом прирост объема вследствие теплового расширения расплава вычитали из общего прироста объема.) При температуре  $T_2$  заканчивается плавление тугоплавких кристаллов.

Температурный интервал ( $T_1 - T_0$ ) плавления легкоплавких структур независимо от плотности материала составляет  $15 - 17^\circ$ , что свидетельствует о большом разнообразии структур. Прирост объема при плавлении легкоплавких кристаллических структур составляет 64 % в случае плотности материала  $0,96 \text{ г/см}^3$  и 83 % при плотности  $0,915 \text{ г/см}^3$ . У менее плотного материала легкоплавкая фракция развита сильнее. Температурный интервал плавления однотипных структур ( $T_{\text{пл}} - T_1$ ) составляет приблизительно  $4^\circ$  для всех образцов с

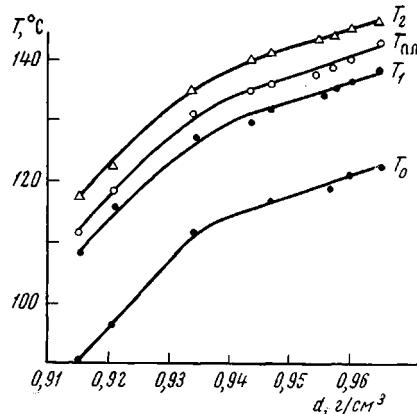


Рис. 3. Зависимость температуры переходов от плотности ПЭ

различной плотностью. Для образцов плотностью 0,96 г/см<sup>3</sup> прирост объема от плавления этой фракции составляет 34 %. В среднем прирост объема на градус нагревания в этом случае вдвое больше, чем у легкоплавкой фракции. Вклад этой фракции в прирост объема с уменьшением плотности ПЭ уменьшается. Температурный интервал ( $T_2 - T_{пл}$ ) плавления тугоплавких кристаллов составляет приблизительно 6°.

### Выводы

Методом объемной дилатометрии определены четыре температуры переходов в области плавления кристаллической фазы полиэтилена, закристаллизованного из расплава. Температурам переходов соответствует плавление различных кристаллических фракций. Температурный интервал плавления различных фракций неодинаков (от 4 до 15°) и не зависит от плотности материала.

Между температурой перехода и плотностью полиэтилена имеется зависимость, носящая нелинейный характер.

Луганский машиностроительный  
институт

Поступила в редакцию  
19 II 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Чебанов, А. М. Арьев, Укр. физич. ж., 13, 446, 1968.

---

УДК 678.01:53

## МАКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ

*М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков*

Если однофазный стабильный раствор некристаллизующегося или медленно кристаллизующегося полимера перевести в метастабильное состояние путем изменения температуры, введения «нерасторовителя» или испарения одного из компонентов растворяющей смеси, то система распадается на две фазы, одна из которых содержит очень малое количество полимера (в пределах десятых долей процента), а другая — большое количество полимера (от нескольких процентов до нескольких десятков процентов). Внешние физические формы такого распада на фазы могут быть различными в зависимости главным образом от содержания полимера во второй фазе. Это может быть полное жидкое расслоение с образованием минимума поверхности раздела между фазами, что осуществляется при относительно низкой концентрации полимера во второй равновесной фазе и соответственно при ее низкой вязкости. При очень высокой концентрации полимера во второй фазе образуется студень, в котором эта вторая фаза образует непрерывный остов, включающий в себя изолированные микроучастки первой — низкоконцентрированной относительно полимера — фазы. При этом вязкость «остовной» фазы так высока, что система оказывается практически нетекущей. Такая форма разделения фаз возникает вследствие того, что разрастание зародышей первой фазы идет быстрее, чем зародышей второй фазы, так как скорость диффузии молекул растворителя, составляющего в основном первую фазу, значительно превышает скорости диффузии полимерных молекул. Вторая фаза в этом случае переходит к своему равновесному составу за счет обеднения растворителем исходного метастабильного раствора. Если начальная концентрация полимера в системе мала, а концентрация его во второй равновесной фазе очень велика, то остов теряет свою непрерывность, т. е. механически разрушается, и происходит