

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.

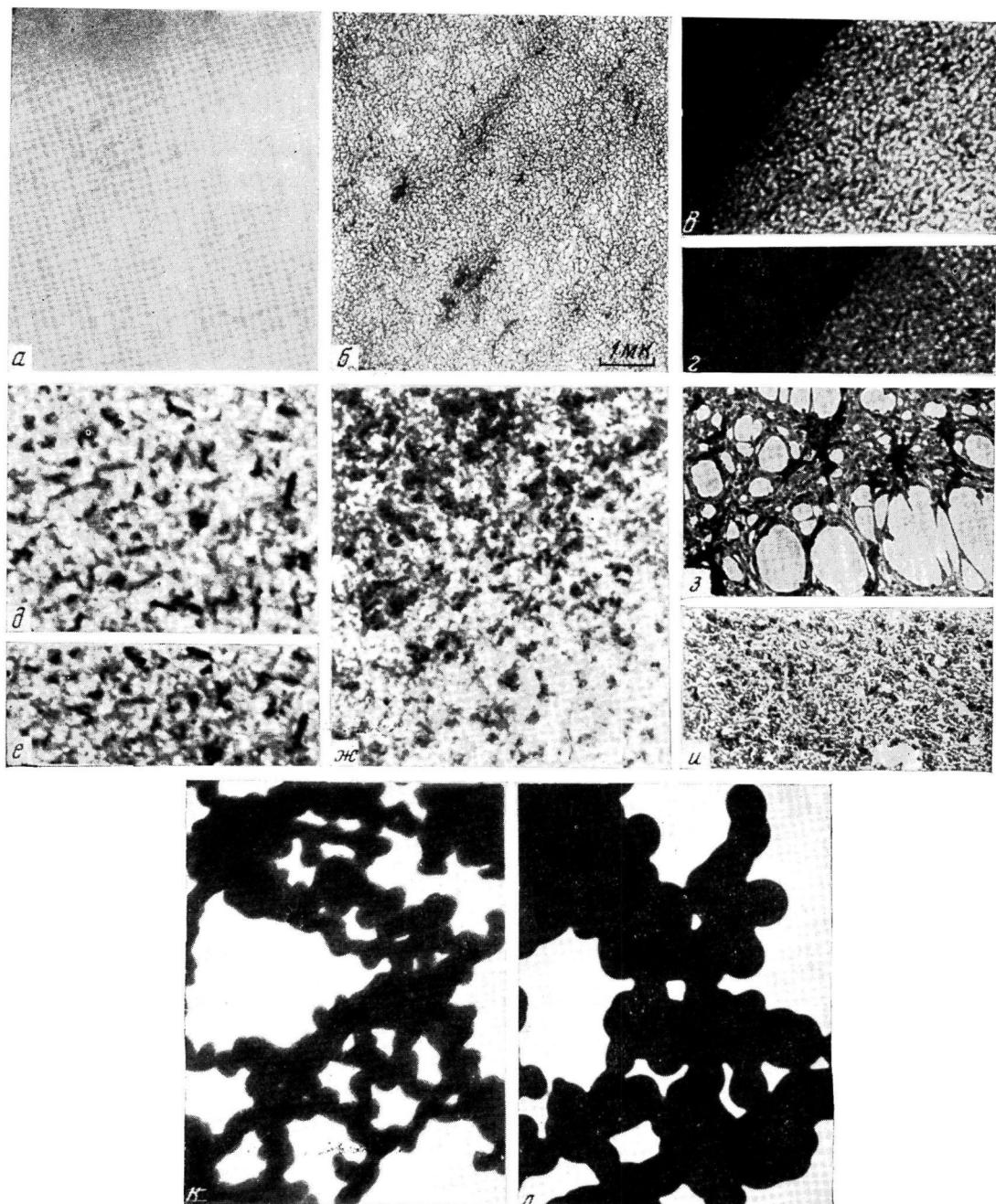
---

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



Электронно-микроскопические фотографии макроструктуры полимеров, выделенных из растворов:

а — ДАЦ — ацетон; б — ДАЦ — ацетон : спирт — вода; в — то же в газовой микрокамере;  
г — то же, в вакууме; д — ПАН — ДМФ — вода в газовой микрокамере; е — то же, в вакууме;  
ж — ДНЦ — спирт : эфир; з, и — ДНЦ — ацетон — вода; к — ПВС — изопропиловый  
спирт; л — ПВС — вода — этиловый спирт

выделение полимера в виде относительно плотного осадка. Наконец, в тех случаях, когда концентрация полимера во второй фазе такова, что эта фаза по вязкости занимает промежуточное положение между легкой подвижностью и нетекучестью, то возникающий первоначально непрерывный остаток также разрушается, но образовавшиеся фрагменты этого состава не могут слиться в единую фазу, а образуют пластичный осадок.

Представляет интерес рассмотреть некоторые примеры таких систем с точки зрения вида составляющих их структурных элементов. Поскольку размеры структурных элементов, возникающих при фазовых превращениях, лежат за пределами разрешающей способности обычных оптических микроскопов, то необходимо применение электронного микроскопа.

### Экспериментальная часть

Для электронно-микроскопического изучения были использованы следующие методы препарирования объектов: 1) растекание растворов полимера на поверхности жидкости, вызывающей застудневание или выделение осадка [1]; 2) растекание раствора на стекле под слоем осадителя, при условии, что плотность растворителя выше плотности осадителя; 3) растекание раствора на полированной поверхности стекла с последующим погружением в осадитель или испарением одного из компонентов растворяющей смеси. Полученные таким образом препараты переносили на опорные электролитические сетки и просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100 при увеличении 7000—10 000 в вакууме или в газовой микрокамере [1].

В качестве объектов исследования были взяты типичные полимерные системы, дающие или студни, или плотные осадки, или пластичные рыхлые осадки. В таблице приведена характеристика исследованных систем.

Характеристика исследованных полимерных систем

Полимер	Растворитель	Осадитель	Условия получения объекта для электронно-микроскопического исследования	Внешний вид системы в макрообъеме
Диацетат целлюлозы (ДАЦ)	Ацетон — этиловый спирт (85 : 15)	Вода	Растекание 2%-ного раствора на поверхности воды	Плотный осадок или студень [2]
Динитрат целлюлозы (ДНЦ)	Ацетон	Вода	То же	Пластичный осадок [3]
То же	Этиловый спирт — этиловый эфир (1 : 1)	—	Погружение стекла в 0,5%-ный раствор, удаление избытка раствора, испарение эфира	Упругий студень
Поливиниловый спирт (ПВС)	Вода	Этиловый спирт	Растекание 1%-ного раствора в среде этилового спирта	Слабый студень или пластичный осадок [4]
То же	Вода	Изопропиловый спирт	Растекание 1%-ного раствора в среде изопропилового спирта	Жидкое расслоение или пластичный осадок [4]
Полиакрилонитрил (ПАН)	Диметилформамид (ДМФ)	Вода	Растекание 0,5%-ного раствора на поверхности воды	Студень или пластичный осадок

### Обсуждение результатов

На рисунке (вкл. см. стр. 403) приведены электронно-микроскопические снимки рассматриваемых систем.

В отличие от гомогенных пленок, получаемых при испарении ацетона из растворов ДАЦ (рисунок, а, см. вклейку к стр. 403), пленки, образующиеся на поверхности воды (рисунок, б), имеют сетчатую структуру, толщина элементов которой составляет 100—200 Å, а средний размер пустот — ~500 Å.

Чтобы убедиться в том, что такая структура не является образованием, возникающим в результате высушивания пленки, было проведено одновременное исследование одного и того же участка пленки в газовой микрокамере микроскопа во влажном состоянии (рисунок, *г*) и после испарения ацетона и воды (рисунок, *в*). Как видно из рисунка, заметных изменений при этом не наблюдается, если не считать некоторого различия в контрастности изображения.

Аналогичная картина образования гетерогенной структуры сетчатого типа с относительно малыми по размеру пустотами наблюдается и для студнеобразующей системы ПАН — ДМФ — вода (рисунок, *д, е*). Сходной структурой обладает также система ДНЦ — этиловый спирт — этиловый эфир (рисунок, *ж*). После быстрого улетучивания на воздухе этилового эфира остается этиловый спирт, который не растворяет ДНЦ и система застудневает. Здесь также размеры структурных элементов лежат в пределах нескольких сотен Å.

Существенно отличной является система ДНЦ — ацетон — вода. В работе одного из нас [3] было показано, что в зависимости от количества воды, добавленной к раствору ДНЦ в ацетоне, можно получить или систему с расслоением на две жидкие фазы или — при больших добавках воды — пластичный осадок. Пластичность осадка характеризуется качественно тем, что он после непродолжительного стояния прилипает ко дну сосуда и удерживается в первоначальном положении при наклоне сосуда. На рисунке, *з, и* приведены типичные электронно-микроскопические снимки пленки, полученной из этой системы. Обращают на себя внимание следующие особенности: 1) широкий набор структурных элементов — от очень мелких до крупных, разделенных пустотами в несколько микрон; 2) образование локальных уплотнений сферической формы; 3) между отдельными крупными элементами структуры имеются своеобразные «перетяжки». Такая структура могла образоваться, как нам представляется, в результате разрушения непрерывного остива, слияния отдельных участков его и окружления свободных концов разрушенных элементов, подобно тому, как происходит образование сферической капли на конце оборванной жидкой нити, полученной при растяжении высоковязкого раствора. Размеры таких сферических образований будут зависеть, в частности, от скорости повышения вязкости второй (остовообразующей) фазы при приближении ее к равновесному составу и от величины межфазного (поверхностного) напряжения.

Еще более отчетливо процесс глобулизации элементов структуры наблюдается для системы ПВС — вода — изопропиловый спирт, дающей при небольших концентрациях осадителя жидкостное расслоение, а при больших его концентрациях — пластичные осадки, как это было показано в одной из предыдущих работ [4]. На рисунке, *к* четко видна глобулизация периферийных участков фрагмента разрушенной непрерывной структуры остива. Размеры этих сферических образований достигают одного микрона. В некоторых работах [5] высказывается предположение, что образование подобных структур является следствием слияния самостоятельно возникших глобулярных частиц. По-видимому, против такого предположения свидетельствует относительно большая протяженность непрерывных структурных элементов. При произвольной агрегации изолированных глобул можно было бы наблюдать образование скорее изодиаметрических, чем анизодиаметрических скоплений.

Особенно наглядно видна большая протяженность и анизодиаметричность подобных структурных элементов, содержащих глобулизованные участки, на примере системы ПВС — вода — этиловый спирт. Эта система в макрообъемах дает или очень слабые студни, или хлопьевидные осадки. Такое промежуточное положение системы находит свое отражение и в электронно-микроскопической картине фазового превращения, приведенной на рисунке, *л*. В этом случае глобулизация выражена несколько слабее, а анизодиаметричность — резче, чем у предыдущей системы.

Приведенные данные о физической форме систем, которые возникают при фазовых превращениях в растворах полимеров, свидетельствуют о многообразии структур реальных полимерных материалов и соответственно о широких возможностях регулирования свойств получаемых через раствор изделий (в частности, волокон и пленок). Это обстоятельство придает большое значение дальнейшим работам в указанном направлении.

### Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое исследование различных систем, образующихся при распаде метастабильных растворов аморфных и медленно кристаллизующихся полимеров на две фазы.

2. Найдено, что системы, склонные к застудневанию или к выделению плотных осадков, образуют пространственную сетку, состоящую из малых по размеру структурных элементов «нетекучей» полимерной фазы. Если же богатая полимером фаза еще сохраняет текучесть, то возникают локально глобулизованные фрагменты разрушенного остова. Макроскопически это отвечает выделению пластичных осадков.

3. Отмечено значение дальнейшего изучения форм выделения полимеров из раствора для направленного регулирования свойств получаемых полимерных материалов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
12 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
2. В. А Каргин, А. А. Степанова, Ж. физ. химии, 9, 26, 1937.
3. С. П. Папков, Высокомолек. соед., 1, 84, 1959.
4. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высокомолек. соед., 8, 69, 1966.
5. П. А. Ребиндер, И. Н. Владавец, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 5.

УДК 678.01:53:678.675

## ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КАПРОНА ПРИ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ

*A. B. Савицкий, B. Я. Левин*

Изучение закономерностей ориентации волокон, проведенное в работах [1, 2], показало независимость реализующейся прочности от условий вытягивания и величины предварительной ориентации. Для понимания процессов ориентации представляется полезным проследить связь исходного состояния, в частности ориентации в других направлениях и «предистории» с прочностными свойствами полимера. С этой целью в настоящей работе был использован уже применявшийся при выяснении роли исходной надмолекулярной структуры [3] метод переориентации. Изучалось изменение прочности капроновых пленок при их переориентации во взаимно-перпендикулярных направлениях.