

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.

Исследовали три образца капроновых пленок, имеющих различную предысторию. 1 — предельно ориентированная при комнатной температуре пленка толщиной 70 мк (эта пленка принята за исходную); 2 — исходная пленка, прогретая при 214° в течение 15 мин. в вакууме с фиксацией длины; 3 — исходная пленка, прогретая в тех же условиях, но уже с незакрепленными концами («свободный отжиг»).

Определение прочности пленок проводили при температуре жидкого азота (-196°). Из образца в направлении ориентации вырубали узкие (200 мк) полоски длиной 15 мм. Прочность этих полосок определяли на лабораторной разрывной машине. Ширину и толщину разорванных полосок измеряли на микроскопе МБИ-6 с точностью 1—2 мк. Прочность рассчитывали как среднее из 6—12 измерений. Погрешность определения величины прочности составляла ~ 10%.

В первой строке таблицы приведены значения прочности исходной (1), прогретых в фиксированном (2) и свободном (3) состояниях пленок. Все образцы ориентированы в направлении начальной ориентации исходной пленки (направление A).

Механические свойства пленок при переориентации

Направления ориентации образцов	Удлинение при переориентации образцов			Прочности в направлении ориентации образцов, кГ/мм ²		
	1	2	3	1	2	3
Предельно ориентированные в направлении A	—	—	—	76	70	38(34)
Переориентированные в направлении B	3,7	5,4	5,4	70	73	75
Вторично переориентированные в направлении A	3,7	3,7	3,5	78	80	42

Как видно из таблицы, величина прочности у образцов исходного и прогретого в фиксированном состоянии близка между собой. Прочность же пленки, прогретой в свободном состоянии, приблизительно в два раза меньше. Можно предположить, что уменьшение прочности вызвано наблюдавшимся сокращением (~ 20%) образца при высокотемпературном прогреве и является обратимым. Однако повторное растяжение этого образца до предела в направлении ориентации (~ 20%) не привело к росту прочности. (Полученная величина прочности приведена в третьем столбце в скобках.)

Уменьшение прочности полиамидов при прогреве с незакрепленными концами отмечалось в работе [4]. В результате изучения ряда свойств отожженного ориентированного найлона, авторы работы [4] пришли к выводу, что высокотемпературный прогрев в свободном состоянии приводит к образованию складчатых цепей, что и вызывает, в частности, падение разрывной нагрузки волокна. Можно считать, что причина падения прочности капроновой пленки в нашем случае и найлона одна и та же.

Таким образом, были получены три образца, отличающиеся по своему исходному состоянию. Из этих образцов в направлении, перпендикулярном ориентации (направление B), вырезали полосы шириной 15 мм и длиной 35 мм, которые затем растягивали при комнатной температуре до предела. В направлении их новой ориентации (направление B) определяли прочность полученных образцов.

Во второй строке таблицы приведены величины удлинений и значения прочности, которые достигаются при переориентации этих образцов. Величины удлинений при переориентации показывают, что пленки, прогретые при высоких температурах, способны удлиняться больше, чем непрогретый образец. Однако характерным является совпадение прочности всех трех образцов, переориентированных в направлении B, несмотря на то, что до переориентации прочность образца 3 была примерно в два раза ниже, чем прочность двух других.

Восстановление прочности в третьем образце может означать, что при переориентации происходит столь существенное изменение определяющей

прочностные свойства молекулярной структуры, что вновь образовавшаяся структура «не помнит», в каком состоянии был полимер до ориентации. Справедливость этого предположения можно проверить, если проследить за изменением прочности при повторной переориентации.

В третьей строке таблицы приведены результаты измерения прочности образцов, вновь вытянутых в направлении *A* до удлинений, близких к разрывным. Из данных таблицы видно, что способность к переориентации для всех образцов оказалась одинаковой. Если степень вытяжки при первой переориентации для отожженных образцов была заметно выше, чем для неотожженного, то при второй переориентации такого различия в удлинении нет. Это, по-видимому, связано с тем, что в данном случае исходная структура у всех образцов была одинакова: все ориентированы до предела в перпендикулярном направлении и не подвергались последующему прогреву. Рассмотрим ход изменения прочности при переориентации всех трех образцов. Дважды переориентированные исходная и отожженная в фиксированном состоянии пленки имеют в направлениях ориентации та же прочности, что и в начальном состоянии (в направлении *A*). Образец 3, прочность которого была снижена в результате отжига в свободном состоянии, после двух переориентаций снова имеет прочность в два раза меньшую, чем у первых двух. Эта низкая прочность характерна только для направления *A*. Если бы свободный отжиг вообще снижал прочность капрона, пониженная прочность была бы у образца 3 и в направлении *B*, однако прочность образца 3 после первой переориентации столь же велика, как и в двух других образцах.

Зависимость прочности от направления ориентации пленки может означать, что ответственная за прочностные свойства структура не претерпевает столь радикальных изменений, чтобы «забыть» свое исходное состояние. Сохранение низкой прочности в одном из направлений образца даже после двух переориентаций, ведущих, как известно [3, 5], к существенным изменениям надмолекулярной структуры, позволяет полагать, что прочностные свойства в каждом из трех направлений в полимере определяются элементами (цепями, участками молекул), не изменяющими своего направления относительно всего образца при переориентации (конфигурация элементов при этом, по-видимому, изменяется).

Этот необычный вывод позволяет, как нам кажется, объяснить замеченное ранее [1, 2] постоянство разрывной нагрузки, измеряемой при температурах ниже T_c , у ряда полимеров при их вытягивании. Действительно, неизменность направления способных держать нагрузку цепей при переориентации можно трактовать так же, как неизменность числа этих цепей в данном направлении при ориентационной вытяжке. Если предположить, что при низких температурах могут нести нагрузку даже сравнительно плохо ориентированные цепи («изогнутые», «разнодлинистые» и т. п.), то и разрывная нагрузка образца не должна изменяться по мере вытягивания (т. е. ориентации «держащих» нагрузку цепей) полимера. Однако сделанные предположительные объяснения нуждаются в прямом экспериментальном подтверждении.

Можно надеяться, что совместным учетом прочностных свойств и структуры полимеров удастся выяснить, почему и каким образом держащие нагрузку цепи «запоминают» свое направление при молекулярных перестройках, осуществляющихся в процессе ориентации.

Выводы

1. Приготовлены капроновые пленки, максимально ориентированные при комнатной температуре (исходные пленки). Путем высокотемпературного прогрева одна из пленок разупрочнена.

2. В результате переориентации пленок их прочность в направлении новой ориентации оказалась одинакова и равна прочности неразупрочненной исходной пленки.

3. После второй переориентации прочности исходной и разупрочненной пленок вновь стали такими же, как до первой переориентации.

4. Делается предположение, что прочностные свойства капрона определяются элементами (цепями, участками молекул), которые при переориентации не изменяют своего направления.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
18 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.
2. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, 591.
3. А. Е. Громов, А. И. Слудкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
4. R. F. Dismore, W. O. Statton, J. Polymer Sci., C13, 133, 1966.
5. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.

УДК 678.01:53:678.743

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская

Вязкость растворов полимеров в пластификаторе иногда рассматривается как критерий его растворяющей способности [1], что в принципе согласуется с представлениями о зависимости вязкости разбавленных и умеренно концентрированных растворов полимеров от параметра взаимодействия между полимером и растворителем [2]. Зависимость вязкости

растворов некоторых полимеров от температуры, скорости сдвига и природы растворителя была достаточно подробно исследована в работе Тагера с сотр. [3], где, в частности, было показано, что температурная зависимость вязкости и теплоты активации вязкого течения могут служить характеристиками распада существующих в концентрированных растворах структур.

Температурная зависимость вязкости растворов

Рис. 1. Кривые зависимости эффективной вязкости 3%-ного раствора ПВХ в пластификаторе от скорости сдвига при температурах:

1 — 25; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70; 6 — 80°

поливинилхлорида (ПВХ) в пластификаторах изучена недостаточно, а сопоставление ее с параметром взаимодействия Флори — Хаггинса χ , для этих систем вообще не производилось. В данной работе изучена температурная зависимость эффективной вязкости растворов ПВХ в некоторых пластификаторах, отличающихся растворяющей способностью.