

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, П. И. Левин, Авт. свид. 223309, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 24, стр. 67.
2. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
3. Л. А. Ловачев, З. И. Каганова, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 183, 379, 1968.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962; 5, 1507, 1963.
6. E. W. Montroll, E. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.

УДК 541.64:53

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТУДНЕЙ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

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

Исследование структуры студней ряда аморфных полимеров электронно-микроскопическим методом, проводимое нами в связи с изучением механизма формования волокон, показало, что их морфологическая картина может изменяться от внешнегомогенной без видимых структурных элементов, до гетерогенной. При этом гетерогенность может быть выражена статистическим чередованием плотных и менее плотных микрообластей, не имеющих определенных форм, либо приобретать характер более или менее регулярной сетки [1]. Наблюдаемые структурные особенности полимерных студней были объяснены ячеистым строением студней [2], которое основывается на законах фазового равновесия в системе полимер — растворитель.

В данной работе приведены результаты электронно-микроскопического изучения застудневающих систем, состоящих из кристаллизующегося полимера и растворителя. Для многих из этих систем типично образование студней, приобретающих за более или менее продолжительный срок пастообразный характер с относительно слабо выраженным упругими свойствами. Исследования такого рода систем имеют не только теоретическое, но и практическое значение, так как это связано с одним из частных вопросов общей проблемы фазовых переходов в системе полимер — растворитель, которая приобретает в последнее время особую актуальность в связи с разработками в области получения волокон из растворов кристаллизующихся полимеров (мокрый способ формования).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Объектами исследования служили полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в аморфном состоянии, поликаапропилен (ПКА), триацетат целлюлозы (ТАЦ). Все полимеры взяты из производственных партий, предназначенных для формирования волокон. Указанные полимеры при нагревании до 100—150° растворяются в бензиловом спирте и при охлаждении до комнатной температуры (20—25°) образуют студни типа паст.

Для изучения структуры студней использовали электронный микроскоп УЭМБ-100Б. Студни препарировали для просмотра в виде тонких слоев, которые получались при растекании капли горячего раствора 2—5% концентрации на воде, имеющей температуру 20—25°. Застуднение тонкого слоя раствора происходило за счет изменения температуры. Застудневшие пленки вылавливали на опорные сетки без подложки и просматривали при

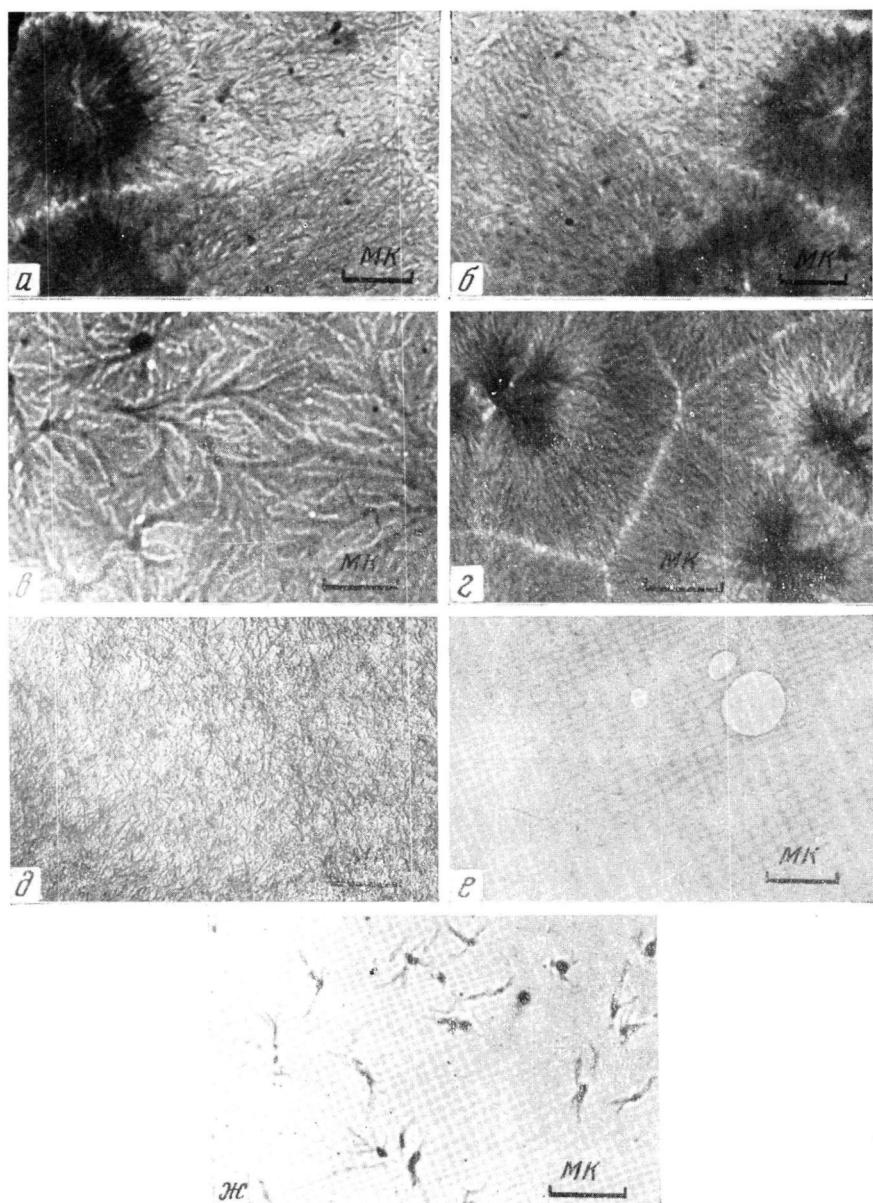


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии застудневших пленок кристаллизующихся полимеров:

а — поликарбонат — бензиловый спирт в газовой микрокамере; *б* — то же в вакуумированной газовой микрокамере; *в* — полизилентерефталат — бензиловый спирт после нагревания раствора 4—5 час.; *г* — поликарбонат — бензиловый спирт (оттенена хромом); *д* — триацетат целлюлозы — бензиловый спирт; *е* — полизилентерефталат — бензиловый спирт после кратковременного нагревания раствора; *ж* — полизилентерефталат — бензиловый спирт после 2—3 час. нагревания раствора

увеличении 10 000–12 000, не применяя при этом ни контрастирования, ни оттенения.

В ряде экспериментов, в частности для системы полиэтилентерефталат — бензиловый спирт (ПЭТФ), поликарбонат — бензиловый спирт, просмотр объектов проводили параллельно в условиях газовой микрокамеры и без нее. Как и для ряда систем аморфный полимер — растворитель [1], в случае студней — паст кристаллизующихся полимеров в газовой микрокамере и без нее картина в основных чертах однотипна, поэтому в данной статье мы ограничиваемся лишь кратким замечанием и для иллюстрации приводим только одну фотографию, полученную в газовой микрокамере (рис. 1, а и б, см. вклейку к стр. 654).

На рис. 1, в приведены соответственно фотографии застудневших слоев ПЭТФ, ПКА и ТАЦ в бензиловом спирте. Как видно из рисунков, морфологические картины ПЭТФ и ПКА сформированы сферолитами, а в случае ТАЦ — фибрillярными элементами.

Отличие морфологической картины ТАЦ-БС от ПЭТФ и ПКА коррелирует с несколько иным поведением этой системы в микрообъеме: студень ТАЦ — БС менее пастоподобен, однако, как и в пастах ПЭТФ и ПКА, в нем сравнительно слабо выражены упругие свойства.

Учитывая, что для системы ПЭТФ — БС приведенный на рис. 1, в снимок характерен лишь для определенных условий приготовления объекта, остановимся на этой системе подробнее. Картина застудневшей пленки (рис. 1, в) получается после длительного (4—5 час.) нагревания раствора при 150—160°. Если же объекты препарировать в зависимости от продолжительности нагревания растворов при постоянной температуре 150—160°, то можно получить кинетическую картину появления элементов кристаллической фазы в застудневшей пленке. В частности, застудневшая пленка, полученная из раствора, не подвергавшегося продолжительному нагреванию, просматривается электронно-микроскопически как «бесструктурная» (рис. 1, ж). Морфологическая картина следующего этапа нагревания раствора (4—5 час.) была представлена на рис. 1, в: сферолиты заполняют весь объем тонкого слоя.

Описанный характер структурообразования можно понять, как нам представляется, если учесть, что система кристаллизующийся полимер — растворитель должна подчиняться двум типам фазового равновесия: аморфного и кристаллического.

Схематично фазовую диаграмму для системы кристаллизующийся полимер — растворитель можно представить кривой 2 на рис. 2. На этом рисунке изображена и кривая фазового равновесия аморфный полимер — растворитель (кривая 1). Раствор исходной концентрации x (аморфный ПЭТФ в БС) нагревается до температуры T_1 и попадает в точку a , которая, находясь выше кривой фазовой диаграммы аморфного полимера, соответствует образованию гомогенного раствора. Если раствор в этой точке находится короткое время, недостаточное для того, чтобы произошло выделение кристаллической фазы, то из него при застудневании (охлаждение до температуры T_2) получается гомогенная пленка без видимых структурных элементов. Отсутствие кристаллических образований объясняется, вероятно, тем, что при пониженных температурах скорость кристаллизации в этой системе очень мала.

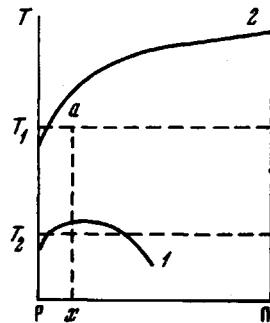


Рис. 2. Схема фазовых диаграмм полимер — растворитель. Р — растворитель, П — полимер

Факт застудневания в результате понижения температуры свидетельствует о том, что система при этом находится ниже кривой аморфного равновесия, и, следовательно, должна стать двухфазной. Однако видимой электронно-микроскопически двухфазности не наблюдается (аналогичные случаи имеют место для некоторых студней аморфных полимеров, например диацетат целлюлозы — бензиловый спирт [1]), что может быть обусловлено малыми различиями в плотности возникающих фаз и их равномерным распределением или очень малыми размерами фазовых образований, лежащими на границе разрешающей способности микроскопа. При этом следует иметь в виду, что разрешающая способность электронного микроскопа для малоконтрастных объектов существенно снижается. Поэтому, несмотря на фазовое разделение в системе, о чем свидетельствует синерезис в макрообъеме, система просматривается под электронным микроскопом как внешнеоднородная.

По мере увеличения времени нахождения раствора в точке *a* из него в соответствии с фазовой диаграммой кристаллического полимера должна выделяться кристаллическая фаза. Это и проявляется, очевидно, во временной зависимости степени сферолитообразования застудневших пленок. Возможность проследить кинетику фазового превращения в системе кристаллизующийся полимер — растворитель создается, по-видимому, в тех случаях, когда скорость кристаллизации полимера не очень большая. По литературным данным, максимальная скорость кристаллизации ПЭТФ составляет 10 мк/мин [3]. Если же скорость кристаллизации полимера значительна, как например для ПКА (150 мк/мин), то застудневшие пленки содержат полностью сферолитные образования.

Вероятно, явления, аналогичные рассмотренным выше, имеют место и в системе изотактический полистирол — декалин, изученной в [4].

Полученные данные о структурообразовании в застудневших пастах кристаллизующихся полимеров свидетельствуют о том, что морфология структурных образований может иметь различный характер, который определяется как условиями фазовых равновесий системы, так и кинетическими факторами. Это обстоятельство следует, по-видимому, учитывать при разработке режимов получения волокон и пленок из кристаллизующихся полимеров, формуемых из их растворов.

Выходы

1. Электронно-микроскопически изучено структурообразование в застудневающих системах типа паст ряда кристаллизующихся полимеров, в частности полиэтилентерефталата, поликаапропида, триацетата целлюлозы.

2. Показано, что морфологические картины застудневающих паст могут иметь различный характер в зависимости от условий фазового равновесия и кинетики фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
14 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **B10**, 166, 1968.
2. С. П. Папков, Диссертация, 1966.
3. J. Boon, G. Challa, D. W. Van Krevelen, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1791, 1968.
4. В. А. Каргин, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, **155**, 1174, 1964.