

изменение свободной энергии ΔF^* при возникновении зародышей внутри первой (аморфной) фазы обратно пропорционально $(\Delta T)^2$ или ΔT , где ΔT — разница между температурами плавления и кристаллизации. Поэтому константа скорости кристаллизации вблизи температуры плавления весьма чувствительна к температуре [4, 6].

Весьма вероятно, что в каждой частице возникает несколько центров кристаллизации, приводящих к появлению нескольких кристаллов, каждый из которых будет представлять в известной степени автономный центр рассеяния. Свет, рассеиваемый несколькими центрами, находящимися на расстоянии, соизмеримом с длиной волны света, будет ослабляться вследствие интерференции. Это должно приводить к уменьшению наблюдаемой интегральной интенсивности рассеянного света.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Di Margio, J. Chem. Phys., 47, 3451, 1967.
2. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
3. D. M. Sadler, J. Polymer Sci., 9, A-2, 779, 1971.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
5. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 192, 121, 1970.
6. C. Devoy, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1883, 1969.
7. D. J. Blundall, A. Keller, J. Polymer Sci., B6, 433, 1968.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, «Мир», 1971.

УДК 541(64 + 8) : 539.2

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТОВ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ХАРАКТЕР КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПОЛИЭФИРУТАНОВ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО РАСТВОРА НЕРАСТВОРИТЕЛЕМ

*В. И. Жданова, Я. М. Ябко, С. Л. Полинский,
В. Г. Галстян, Г. М. Синицына, И. Н. Владавец*

Методы формирования конденсационных структур различаются способами создания пересыщенных состояний, получения лабильных и метастабильных растворов полимеров [1]. Широко распространены, в частности, процессы, основанные на диффузионном обогащении термодинамически стабильных растворов полимеров нерастворителями, повышение концентрации которых приводит к повышению химических потенциалов и к утрате раствором термодинамической стабильности. Такое обогащение нерастворителем обычно осуществляется при непосредственном контакте слоя стабильного раствора полимера с жидкими или парообразными средами, отличающимися достаточно высоким химическим потенциалом нерастворителя [2, 3].

Выбор оптимальных условий формирования конденсационных структур полимеров сводится к подбору состава исходного термодинамически стабильного раствора полимера, состава среды, используемой в качестве источника нерастворителя, а также температурных условий проведения процесса диффузии. Расчет влияния этих параметров на характер образующихся конденсационных структур затруднен многообразием наложений друг на друга явлений: диффузионного переноса через границные слои, образования, роста и срастания частиц новых дисперсных

фаз, возникновения конвекционных потоков и изменения реологических характеристик каждой из фаз и всей системы в целом.

Суммарное влияние этих факторов изучено нами на примере процесса формирования конденсационных структур полиэфиуретанов (ПЭУ).

Растворы полимеров в диметилформамиде (ДМФА), в некоторых случаях содержащие небольшое количество воды, помещали в стеклянную кювету слоем толщиной около 1 мм и при определенной температуре приводили в контакт с воздухом, насыщенным парами воды, с раствором воды в ДМФА или с чистой водой. Диффузия воды в слой стабильного раствора полимера приводила к возникновению метастабильных или лабильных растворов ПЭУ в смеси ДМФА — вода. Выделение новых дисперсных фаз приводило к формированию конденсационных структур ПЭУ. Образцы структур тщательно отмывали водой от остатков ДМФА и высушивали при комнатной температуре. Из ПЭУ вырезали кусочки размером в несколько мм^2 ; срезы производили как параллельно, так и перпендикулярно поверхности пленки. Препараторы приклеивали раствором полиметилметакрилата в циклогексане к металлическому препаратодержателю и после напыления под вакуумом слоя золота (около 400 Å) просматривали в сканирующем электронном микроскопе JSM-2.

Наименьший градиент концентрации нерастворителя (воды), естественно, возникал при контакте раствора ПЭУ в ДМФА с воздухом, насыщенным парами воды при 20°. Медленное диффузионное обогащение растворов ПЭУ в ДМФА нерастворителем при этих условиях не сопровождается возникновением конвекции и приводит к формированию довольно однородной по всей толщине пленки целлюлярной конденсационной структуры второго рода (рисунок, а — см. вклейку к стр. 674).

Контакт раствора полимера с чистой водой или со смесью воды (70%) с ДМФА приводит к значительно более высоким градиентам концентрации нерастворителя, к возникновению конвекции и к формированию конденсационной структуры, пронизанной довольно грубыми каналами сечением в десятки и сотни $\mu\text{м}$, вытянутыми в направлении диффузии, т. е., перпендикулярно поверхности пленки (рисунок, б). На срезах, сделанных параллельно поверхности, видно, что эти конвекционные каналы имеют довольно симметричное сечение (рисунок, в). При несколько больших увеличениях отчетливо видно, что стенки этих макропор образованы довольно однородной целлюлярной конденсационной структурой, размеры пор в которой не превышают нескольких $\mu\text{м}$ (рисунок, г).

Наличие градиента температуры и вообще изменение температуры в пределах 20—80°, несомненно, оказывает дополнительное влияние на морфологию конденсационных структур, однако основным фактором, определяющим их характер, в частности — наличие или отсутствие макроскопических каналов, является величина начального перепада концентраций нерастворителя. В тех случаях, когда желательно избежать возникновения макроскопических каналов и получить возможно более однородную микропористую структуру, диффузионное обогащение нерастворителем целесообразно осуществлять при контакте стабильного раствора полимера со средой, отличающейся сравнительно низкой концентрацией нерастворителя и сохраняющей поверхность раздела с раствором (например, с воздухом, насыщенным парами воды). Контакт раствора полимера со средой, отличающейся высокой концентрацией нерастворителя (например, с водой) может быть использован в тех случаях, когда в получаемом материале по каким-либо причинам желательно создание макроскопических каналов.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Вестник АН СССР, 1962, № 11, 80.
2. А. Е. Чалых, К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., А12, 1093, 1970.
3. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Влодавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.