

мальном соотношении каучуков свидетельствует, по-видимому, о возможности образования полимерных смесей эвтектического типа [10].

Авторы выражают признательность Г. М. Бартеневу за плодотворное обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Стандартные механические испытания вулканизатов гетерогенных смесей двух каучуков позволили обнаружить аномально низкие значения прочностных свойств (в частности, сопротивления раздиру) для композиции каучуков СКН-40 + СКД и повышенные значения сопротивления раздиру при определенном оптимальном соотношении каучуков (1 : 1) в композициях СКН-40 + НК и СКН-40 + СКМС-30 АРКМ-15.

2. Величина сопротивления раздиру, по-видимому, связана с интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в смесях каучуков и с равномерностью распределения макромолекул обоих компонентов в объеме этих смесей.

3. Сочетание данных динамических механических измерений и стандартных механических испытаний может дать достаточно полное представление о характере и свойствах той или иной композиции каучуков, в частности о степени ее микрогетерогенности.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Е. Смелков, В. В. Петряев, И. И. Семичкина, Пласт. массы, 1966, № 1, 32.
2. Б. Н. Диизбург, Свойства вулканизатов, изготовленных на основе каучуков, совмещенных с термопластичными смолами, Изд-во ЦИНТИ, 1965.
3. В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Производство шин, резино-технических и асбестоцементных изделий, 1965, № 3.
4. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, А. Ф. Вязанкин, В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1967, № 9, 26.
5. Г. И. Буйко, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1959, № 8, 21.
6. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнов, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
7. В. А. Алексеенко, И. У. Машустин, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 95, 99, 1954.
8. Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1956.
9. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 1047, 1964.
10. Г. М. Бартенев, В. С. Конгаров, Высокомолек. соед., 2, 1692, 1960.

УДК 678.01:53

НАПРАВЛЕННОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТВОРОВ

*A. T. Серков, Г. И. Кудрявцев, В. С. Клименков,
И. Н. Котомина, Л. А. Серкова, Н. А. Дорофеев*

Изучению закономерностей процесса образования надмолекулярных структур при высаживании полимеров из концентрированных растворов посвящено сравнительно небольшое число работ. Причем большинство из них выполнено либо в чисто прикладном плане, либо авторы рассматривают процесс выделения полимера из раствора с коллоидно-химической точки зрения. В работе [1] показано, что растворы полимеров хорошо подчиняются правилу фаз, если учесть некоторые особенности полимеров, обусловленные их большим молекулярным весом и в некоторых случаях про исходящими химическими изменениями. В одном из последних исследо-

ваний Папкова [2] показано, что фазовый переход растворов полимеров, связанный с изменением агрегатного состояния, также подчиняется правилу фаз. Однако полученные данные относятся к конечным равновесным состояниям, в то время как характер образуемых структур, например раз-

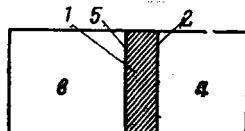


Рис. 1. Схема процесса высаживания полимера из раствора:

1 — метастабильная область; 2 — линия насыщения;
3 — осадитель; 4 — раствор полимера; 5 — линия пересыщения

мер фибрill, их взаимное расположение, в значительной мере обусловлен кинетикой фазового перехода. В данной работе рассматриваются вопросы, касающиеся кинетики высаживания полимеров из растворов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны 5%-ный раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФ) и 2%-ный раствор ксантогената целлюлозы в 2%-ном растворе NaOH. В качестве осадителя в первом случае применяли водный раствор ДМФ с концентрацией 40%. Ксантогенат целлюлозы высаживали путем нейтрализации NaOH с 6%-ным раствором H₂SO₄.

Схема процесса высаживания изображена на рис. 1. При соприкосновении осадителя с раствором полимера происходит односторонняя диффузия осадителя в полимер, что обусловлено значительно более низким коэффициентом диффузии полимера по сравнению с осадителем (примерно в 10³ раз). На первой стадии на границе взаимодействия раствора полимера с осадителем достигается концентрация насыщения, при которой раствор полимера неустойчив. Диффузионный фронт с концентрацией, соответствующей концентрации насыщения, перемещается внутрь раствора полимера. На начальной стадии соприкосновения осадителя и раствора полимера достигается концентрация пересыщения. За первоначальной линией соприкосновения существование раствора полимера невозможно. Он должен разделиться на две фазы: твердую — полимер и жидкую — растворитель. Таким образом, процесс структурообразования развивается в метастабильной области, лежащей между линиями насыщения и пересыщения.

Можно предположить, что выделение твердой фазы будет зависеть от формы поверхности фронта диффузии. Опыт показывает, что первоначально выделившийся слой полимера по своей форме соответствует форме поверхности фронта диффузии. Это объясняется тем, что возникновение центров структурообразования наиболее вероятно на линии пересыщения, которая соответствует профилю фронта диффузии. Дальнейшая диффузия осадителя приведет к перемещению метастабильной области внутрь раствора полимера. Причем структурообразование снова будет зависеть от формы фронта диффузии и первоначально высадившегося слоя полимера.

Метастабильная область представляет собой раствор полимера, где структурообразование может развиваться при наличии зародышей, роль которых может выполнять поверхность первоначально высадившегося полимера, тогда дальнейшее структурообразование будет обусловлено геометрией этой поверхности. В данном случае нам кажется уместной аналогия с выращиванием кристаллов низкомолекулярных веществ, когда геометрия зародыша в значительной мере определяет форму получаемого кристалла.

Высказанные выше соображения были подтверждены экспериментально следующим образом. Высаживание упомянутых выше растворов ПАН и ксантогената целлюлозы производили в виде шариков диаметром 0,5—2 мм, которые формировали с помощью эжекторного устройства и погружали в осадитель. Фронт диффузии в этом случае соответствовал сферической поверхности, которая, постепенно сужаясь, приближалась к центру. Структурообразование в данном случае должно пройти направленно. На рис. 2 представлены снимки шариков в поляризованном свете при скрещенных николях. Во всех случаях виден четко выраженный Мальтийский крест,

свидетельствующий о сферической симметрии анизотропных частиц, т. е. об ориентации образовавшейся структуры. Наличие ориентации, направленной к центру, подтверждается также фотографией среза, представленного на рис. 2, в, на котором отчетливо видны радиальные макрофибриллярные образования. Возникающие радиально симметричные надмолекулярные структуры не могут отождествляться с капиллярами, описанными в работах [3, 4]. Эти капилляры также направлены перпендикулярно к фронту диффузии и имеют вытянутую форму. Однако они возникают вследствие быстрого расслоения раствора полимера, соединения капель

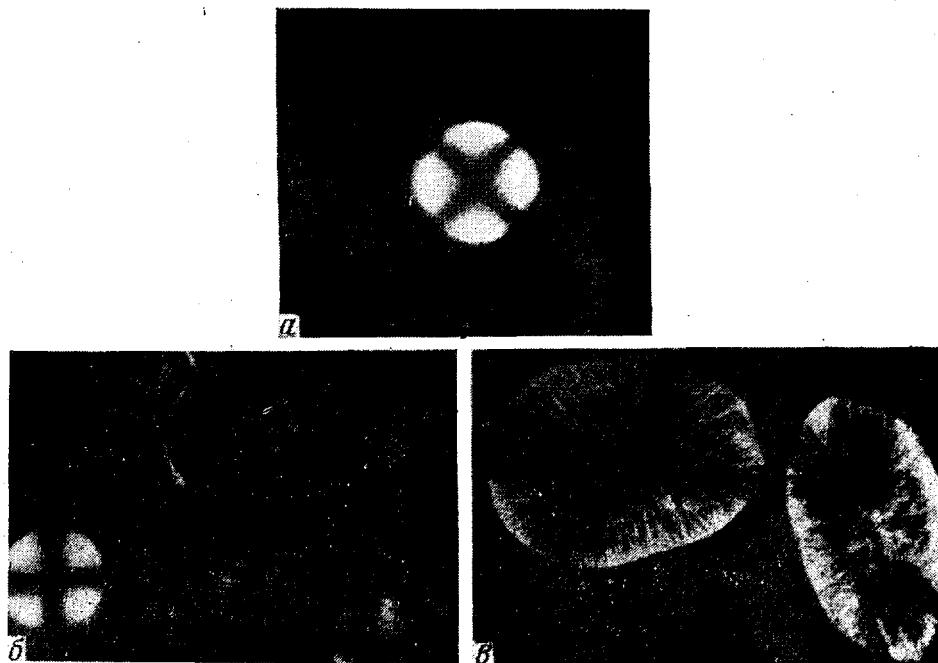


Рис. 2. Микрофотографии шарообразных частиц в поляризованном свете, высаженных из раствора:

а — ПАН в 40%-ный водный раствор ДМФ ($\times 125$); б — ксантогената целлюлозы в 6%-ном водном растворе NaOH в водный раствор H_2SO_4 ($\times 35$); в — срез шарообразной частицы в поляризованном свете ($\times 50$)

низкомолекулярной фазы и конвективного ее передвижения в нормальном направлении по отношению к фронту диффузии. Капилляры такого рода имеют неправильную геометрическую форму деформированной капли.

Наличие эффекта ориентации при высаживании полизлектролитов описано в работах ряда авторов [5]. Это явление было названо ионотропной коагуляцией. Предполагалось, что ионотропной коагуляции могут подвергаться растворы полизлектролитов при взаимодействии с растворами поливалентных ионов. На поверхности фронта диффузии вследствие присутствия поливалентных ионов создается электрический заряд. В поле этого заряда происходит ориентация заряженных молекул полизлектролита и последующее высаживание за счет нейтрализации заряда. Такое объяснение механизма направленного структурообразования не согласуется с рядом фактов. Направленное структурообразование наблюдается не только при высаживании полизлектролитов растворами поливалентных катионов, но также других полимеров, например ПАН, в присутствии водного раствора органического соединения (40%-ный раствор ДМФ). Далее, беспорядочное высаживание вытянутых молекул полизлектролита на сферической поверхности не предусматривает наличия пространственной (трех-

мерной) ориентации. К такой ориентации может привести лишь процесс, аналогичный процессу кристаллизации низкомолекулярных веществ и имеющий те особенности, которые обусловлены высоким молекулярным весом полимера.

Скорость передвижения метастабильной области внутрь полимера ограничена передвижением фронта диффузии, которое находится в степенной зависимости от времени. Линейный рост полимерной фазы находится в прямолинейной зависимости от времени [6]. В связи с этим высыпывание полимера может происходить по периодическому закону, что выражается в образовании структурных колец, которое более подробно будет рассмотрено в другом сообщении.

Выводы

На примере растворов полиакрилонитрила и ксантогената целлюлозы установлено явление направленного структурообразования при высыпывании полимера из раствора. Механизм явления рассматривается с точки зрения кинетики фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

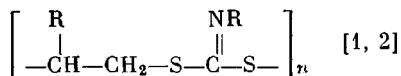
1. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 10, 607, 1937; 12, 206, 1939.
2. С. П. Папков, Диссертация, 1966.
3. V. Gröbe, G. Mann, G. Duwe, Faserforsch. und Textiltechnik, 17, 142, 1966; 17, 315, 1966.
4. M. E. Epstein, A. J. Rosenthal, Text. Res. J., 36, 813, 1966.
5. H. Thiele, K. Plohnke, E. Brondt, G. Möll, Kolloid-Z., 182, 24, 1962; A. Gröbe, H. Rügge, R. Maron, H. Klare, Faserforsch. und Textiltechnik, 14, 447, 1963.
6. L. Mandelkern, SPE Journal, 15, 63, 1959.

УДК 66.095.26:678.664-13

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ТИООКИСЕЙ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ

Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск

Известно, что под влиянием возбудителей анионного типа α -тиоокиси сополимеризуются с изотиоцианатами по механизму «живых цепей» с образованием сополимеров идеально чередующейся структуры



На примере сополимеризации этиленсульфида (A) с фенилизотиоцианатом (B) показано, что при эквимолекулярном соотношении мономеров при 20–35° в присутствии литийбутила или Na-нафталина в растворе в тетрагидрофуране достигается близкий к количественному выход чередующегося сополимера (AB). При избытке неспособного в условиях эксперимента к гомополимеризации изотиоцианата процесс образования чередующегося сополимера проходит количественно и в системе остается непрореагировавший изотиоцианат.

Следовало ожидать, что при недостатке изотиоцианата вначале должен образовываться сополимер (AB), а после завершения процесса сополиме-