

10. R. Schöllner, Plaste und Kautschuk, 14, 153, 1967.
  11. W. Scholtan, S. V. Lie, Makromolek. Chem., 108, 104, 1967.
  12. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина. Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
  13. Методы исследования полимеров, под ред. П. У. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961.
  14. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов. Пласт. массы, 1969, № 4, 59.
  15. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, М. А. Еремина, Высокомолек. соед., А10, 381, 1968.
- 

УДК 541.64:53

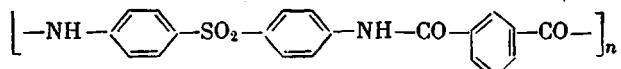
## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ РИТМИЧНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

*А. Т. Серков*

В ряде исследований [1, 2] сообщается об образовании ритмичных структур при высаживании полимеров из их концентрированных растворов. Эти структуры по внешнему виду напоминают известное явление образования колец Лизеганга. В работе [2] делается попытка дать объяснение механизма образования ритмичных структур на основе коллоидохимических представлений, с чем нельзя согласиться. В нашей работе [3] было высказано предположение, что процесс высаживания полимеров из их концентрированных растворов подчиняется законам, аналогичным законам кристаллизации. В этом случае для объяснения механизма образования ритмичных структур может быть использована теория колец Лизеганга, развитая Афанасьевым, Зельдовичем и Тодесом [4]. Согласно этой теории, причиной образования ритмичных структур является конкуренция двух процессов: диффузии и кристаллизации, которые обладают разной скоростью.

В данной работе на основе полученных экспериментальных данных делается попытка рассмотреть механизм образования ритмичных структур при высаживании полимеров на основе анализа соотношения скоростей диффузии осадителя и высаживания полимера.

В качестве объектов для исследования были выбраны два полимера: полиакрилонитрил (ПАН) и ароматический полисульфонамид (сульфон Т), имеющий следующую формулу [5]:



Оба полимера хорошо растворяются в диметилформамиде (ДМФ). Первый из них — ПАН относится к числу некристаллизующихся полимеров, тогда как сульфон Т обладает хорошей способностью к кристаллизации. Образец ПАН имел удельную вязкость 0,5%-ного раствора в ДМФ при 20°, равную 1,42. Удельная вязкость сульфона Т при тех же условиях равнялась 1,1.

Для изучения процесса высаживания готовили концентрированные растворы полимеров в ДМФ. Концентрация ПАН в растворе составляла 15%, сульфона Т 10%.

Высаживание проводили при 28—30°. На предметное стекло микроскопа наносили каплю раствора полимера диаметром 1—2 мм и быстро накрывали ее покровным стеклом. В пространство между предметным и покровным стеклами давали осадитель (воду). Осаджение наблюдалось под микроскопом. В зависимости от размеров капли оно должно было длиться от 10 до 40 сек.

При принятых нами условиях высаживание протекает ритмично, т. е. вначале быстро образуется слой высаждившегося полимера на периферии капли, образуя первое кольцо, затем процесс задерживается. Спустя

*К статье А. Т. Серкова*

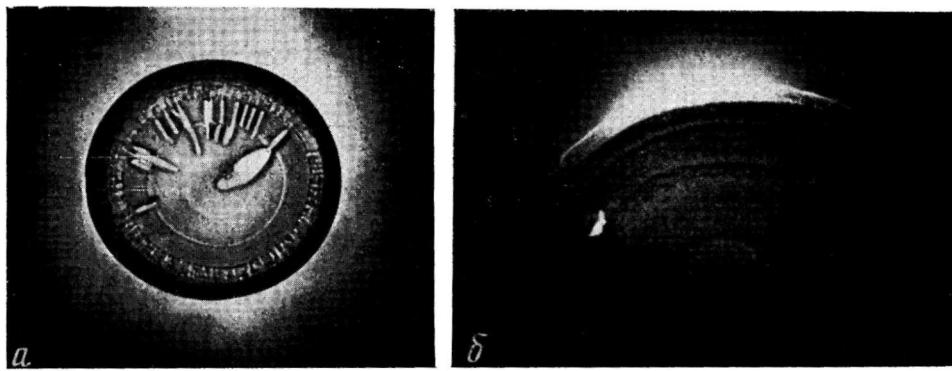


Рис. 1. Ритмичные структуры при высаживании полиакрилнитрила (а) и полисульфоамида (б) из их концентрированных растворов ( $\times 30$ )

*К статье Ю. А. Зубова и др., к стр. 290*

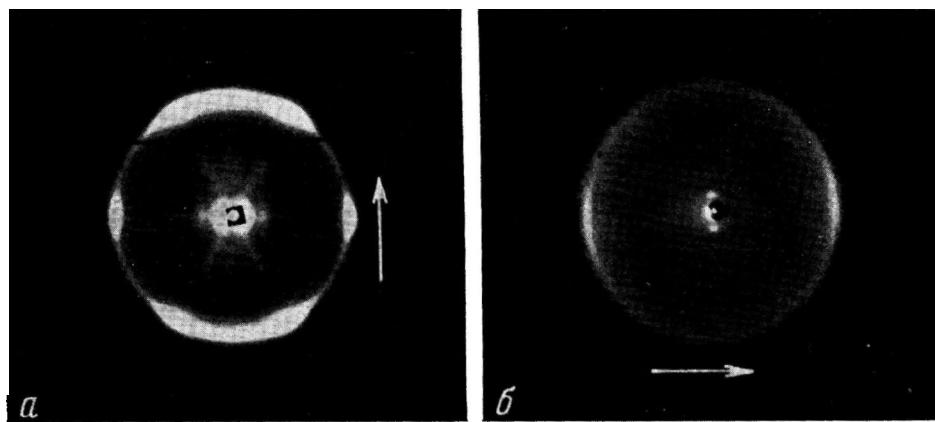


Рис. 2. Рентгенограммы одноосно-ориентированных образцов ПА-16 (а) и ПМА-16 (б).  
Стрелкой показано направление оси ориентации

которое время, вновь высаживается слой полимера в виде кольца. И так продолжается до центра капли. Удается получить 4–5 колец, расположенных в виде концентрических кругов. На рис. 1 представлены типичные фотоснимки, выполненные после завершения процесса высаживания. На каждом снимке видно по пять концентрических колец. Характерно, что по мере приближения к центру ширина колец возрастает.

Можно предположить, что процесс высаживания полимеров из их концентрированных растворов подчиняется законам, аналогичным законам кристаллизации. Это, в частности, означает, что высаживание может начаться только после достижения определенной степени пересыщения (критическое пересыщение). Начавшись при концентрации пересыщения, оно может продолжаться до достижения состояния насыщения, т. е. процесс высаживания полимера, как и низкомолекулярных веществ, протекает в метастабильной области. Поэтому при рассмотрении кинетики высаживания полимера важно определить границы метастабильной области, т. е. площади (при рассмотрении плоскостной модели), расположенной между линиями концентраций критического пересыщения и насыщения.

Линейное перемещение заданной концентрации определяется уравнением:

$$y = KV\bar{t}, \quad (1)$$

где  $y$  — расстояние, на которое перемещается заданная концентрация за время  $t$ ,  $K$  — коэффициент, зависящий от величины выбранной концентрации и коэффициента диффузии.

Примем, что для концентрации насыщения  $K = K_1$ , а для концентрации критического пересыщения  $K = K_2$ . Тогда границы метастабильной области определяются двумя параболами (рис. 2). Кривая 1 на рис. 2 выражает линию насыщения, кривая 2 — линию критического пересыщения. Процесс высаживания будет разыгрываться в пределах площади, ограниченной этими кривыми. Рассмотрим отдельные стадии этого процесса.

Предположим, что в точке  $A_1$  (рис. 2) достигнута концентрация критического пересыщения. Начиная с этой точки, будет расти твердая фаза. Линейный рост твердой фазы в процессах кристаллизации подчиняется закону

$$y = B \cdot t, \quad (2)$$

где  $y$  — расстояние, на которое перемещается граница роста твердой фазы за время  $t$ ,  $B$  — коэффициент, характеризующий скорость процесса кристаллизации. Сравнивая формулы (1) и (2), можно сделать вывод, что скорость высаживания полимера выше, чем скорость диффузии, так как линейное перемещение определенной концентрации пропорционально корню квадратному из времени, а перемещение границы роста твердой фазы пропорционально первой степени времени. Следовательно, процесс структурообразования, начавшийся в точке  $A_1$  в момент достижения в ней концентрации критического пересыщения, в дальнейшем будет опережать диффузию. Однако структурообразование не может идти дальше

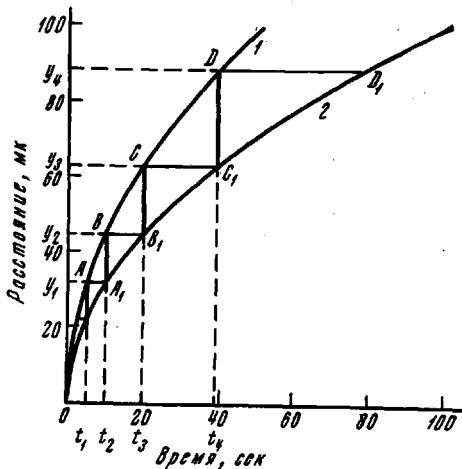


Рис. 2. Схема образования структурных колец при высаживании полимеров из концентрированных растворов (пояснения см. в тексте)

линии насыщения. Поэтому дойдя до точки  $B$ , лежащей на линии насыщения, процесс образования твердой фазы остановится до тех пор пока в этой точке не будет достигнута концентрация критического пересыщения. Период повышения концентрации равен ( $t_3 - t_2$ ). Графически это эквивалентно перемещению в точку  $B_1$ . Процесс высаживания, начавшийся снова в точке  $B_1$ , продолжается до точки  $C$ , лежащей на линии насыщения, где процесс приостанавливается до накопления необходимой концентрации осадителя. Таким образом, циклы структурообразования продолжаются до центра капли. Можно предположить, что отрезки  $A_1B$ ,  $B_1C$  и  $C_1D$  будут соответствовать ширине структурных колец.

Для проверки правильности предложенного механизма образования ритмичных структур была сопоставлена ширина структурных колец, полученных экспериментально по снимкам, изображенным на рис. 1, с полученной по схеме, представленной на рис. 2.

Нетрудно убедиться, что отрезки  $BA_1$ ,  $CB_1$  и  $DC_1$  на рис. 2 образуют геометрическую прогрессию со знаменателем  $g = K_1/K_2$ , где  $K_1$  и  $K_2$  величины, характеризующие фокальные параметры параболических кривых 1 и 2. Заметим, что отрезок  $BA_1$  равен:

$$BA_1 = y_2 - y_1 = K_1 \sqrt{t_2} - K_2 \sqrt{t_1} = \frac{K_1}{K_2} (K_1 - K_2) \sqrt{t_1}$$

Аналогичным образом отрезки  $CB_1$  и  $DC_1$  равны:

$$CB_1 = y_3 - y_2 = \frac{K_1^2}{K_2^2} (K_1 - K_2) \sqrt{t_1}$$

$$DC_1 = y_4 - y_3 = \frac{K_1^3}{K_2^3} (K_1 - K_2) \sqrt{t_1}$$

$$\text{Отсюда } \frac{DC_1}{CB_1} = \frac{CB_1}{BA_1} = \frac{K_1}{K_2} = q$$

Таким образом, в соответствии с выдвинутым нами предположением ширина структурных колец по мере передвижения от поверхности к центру капли должна подчиняться возрастающей геометрической прогрессии. Экспериментальные данные в основном, как это видно из таблицы, подтверждают это предположение. В случае высаживания раствора ПАН, начиная со второго кольца, ширина колец строго подчиняется возрастающей геометрической прогрессии с величиной знаменателя  $q = 1,51$ . В случае раствора сульфона Т отклонения от величин, определяемых геометрической прогрессией со знаменателем  $q = 1,6$ , не превышают  $\pm 10\%$ . Следует отметить, что ширина первого кольца может быть неопределенной, так как оно может состоять из большого числа колец, слившимся в одно кольцо из-за малых промежутков времени, необходимого для достижения критической концентрации насыщения в начальной части процесса (см. начальную часть кривых на рис. 2).

Ширина структурных колец при высаживании ПАН и сульфона Т

Кольцо, №	Ширина структурных колец, $\mu$					
	ПАН			сульфон Т		
	экспери- менталь- ная	расчетная	отклоне- ние, %	экспери- менталь- ная	расчетная	отклонение, %
1	80	—	—	70	70	0
2	70	70	0	110	112	+1,8
3	106	106	0	164	179	+8,4
4	160	160	0	310	286	-9,1

Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными подтверждает правильность выдвинутого предположения о механизме образования ритмичных структур при высаживании полимеров из их концентрированных растворов.

### Выводы

При высаживании полиакрилнитрила и ароматического полисульфонамида из их концентрированных растворов получены ритмичные структуры, аналогичные кольцам Лизеганга. Выдвинутое предположение, что процесс высаживания полимеров из их концентрированных растворов подчиняется закономерностям кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
29 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kassenebek, Melland Textilber., 39, 55, 1958.
2. A. Nakai, J. Soc. Tex. Cell. Ind., Japan, 15, 527, 1959.
3. А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, В. И. Клименков, И. Н. Коталина, Л. А. Серкова, Н. А. Дорофеев. Высокомолек. соед., А11, 141, 1969.
4. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 23, 156, 1949; П. Б. Афанасьев, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 25, 1273, 1281, 1951.
5. А. М. Щетинин, Г. И. Кудрявцев. Химич. волокна, 1968, № 1, 22.

УДК 541.64:678.742:542.65

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*B. П. Соломко, B. B. Нижник*

Ранее [1, 2] было показано, что введение наполнителей в кристаллизующиеся полимеры может приводить к изменению их температур кристаллизации и плавления, изменяя, таким образом, температурный интервал эксплуатации полимерной системы.

Весьма перспективным методом исследования кристаллизации и плавления наполненных полимеров, отличающимся высокой чувствительностью и быстротой определения, может стать метод ИК-спектроскопии, который ранее [3] был использован для оценки изменения степени упорядоченности структуры кристаллического полимера при введении различных наполнителей.

В данной работе объектом исследования был выбран изотактический полипропилен (ПП), ИК-спектры которого в чистом виде хорошо изучены [4]. Полимер имел следующие характеристики: атактичность — 3,8%, зольность — 0,1%, характеристическая вязкость в декалине при 135° — 2,95. В качестве наполнителей были взяты NaCl и бензоат натрия (БН) марки х. ч. Первый наполнитель был весьма удобен для построения модельной наполненной системы, в которой он при исследовании с призмами из NaCl и KBr не дает собственных полос поглощения. Поэтому все изменения, происходящие в спектре ПП при введении NaCl, не искажаются спектром наполнителя. БН использовался потому, что, как было показано в [5], он является добавкой, которая наиболее эффективно влияет на температуру кристаллизации ( $T_{cr}$ ) ПП, определяющуюся методом ДТА. Предварительными опытами методом поляризационной оптической микроскопии было установлено, что оба наполнителя являются