

Выводы

Обнаружены низкомолекулярные продукты фотодеструкции полистирола, изучены некоторые их характеристики и показано стабилизирующее действие этих продуктов на фотоокисление полистирола.

Ленинградский
научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. G. Achhamm er, M. J. Reiney, L. A. Wall, F. W. Reinhardt, *J. Polymer Sci.*, 8, 555, 1952.
2. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 975, 1965.
3. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 987, 1965.
4. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.

УДК 541.(6+38)

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, Л. А. Серкова

Механизму высаживания аморфных полимеров из концентрированных растворов, несмотря на очевидную важность этого вопроса, посвящено сравнительно небольшое количество исследований.

В работах Папкова и сотр. [1] выделение полимеров из растворов рассматривается как фазовый переход, при котором однофазная система — раствор полимера — превращается в двухфазную систему, состоящую из полимерной фазы и растворителя. Приводимые авторами экспериментальные данные свидетельствуют, что система: раствор полимера + полимер + растворитель подчиняется правилу фаз и хорошо описывается диаграммами равновесных фазовых состояний. Что касается структуры выделяющегося полимера, то предполагается, что непосредственно после высаживания полимерная фаза представляет гомогенный студень, в котором после усадки за счет возникающих внутренних напряжений могут возникать надмолекулярные структурные образования (пачки, фибриллы).

В работе Бакеева [2] у аморфных полимеров обнаружены структурные образования двух типов: микрофибриллярные и макроскопические. Образование структур первого типа объясняется флуктуационными изменениями концентрации полимера. При анализе механизма возникновения структур второго типа, имеющих большие геометрические размеры, отдается предпочтение коллоидному механизму.

В нашей работе, учитывая данные Папкова о том, что в равновесном состоянии аморфные полимеры подчиняются правилу фаз, делается попытка объяснить механизм структурообразования при высаживании аморфных полимеров из концентрированных растворов с точки зрения кинетических закономерностей фазовых переходов.

Результаты и их обсуждение

Для исследования применяли 14%-ный раствор сополимера винилацетата и винилиденцианида (50 : 50) в диметилсульфоксиде. Высаживание полимера из раствора производили в виде цилиндра (модельное волокно) диаметром 0,4 мм при 20°.

В качестве осадителя применяли дистиллированную воду, изопропиловый спирт и водные растворы изопропилового спирта с концентрацией 10, 30 и 50%; осадитель диффундировал от поверхности цилиндра к центру. Полученные гелобразные модельные волокна замораживали сухим льдом и приготавливали поперечные срезы.

На рис. 1 приведены снимки поперечных срезов волокон, полученных в обычном и поляризованном свете, выполненные с помощью микроскопа МИН-8. Модельное волокно, высаженное в воде, имеет форму почти пра-

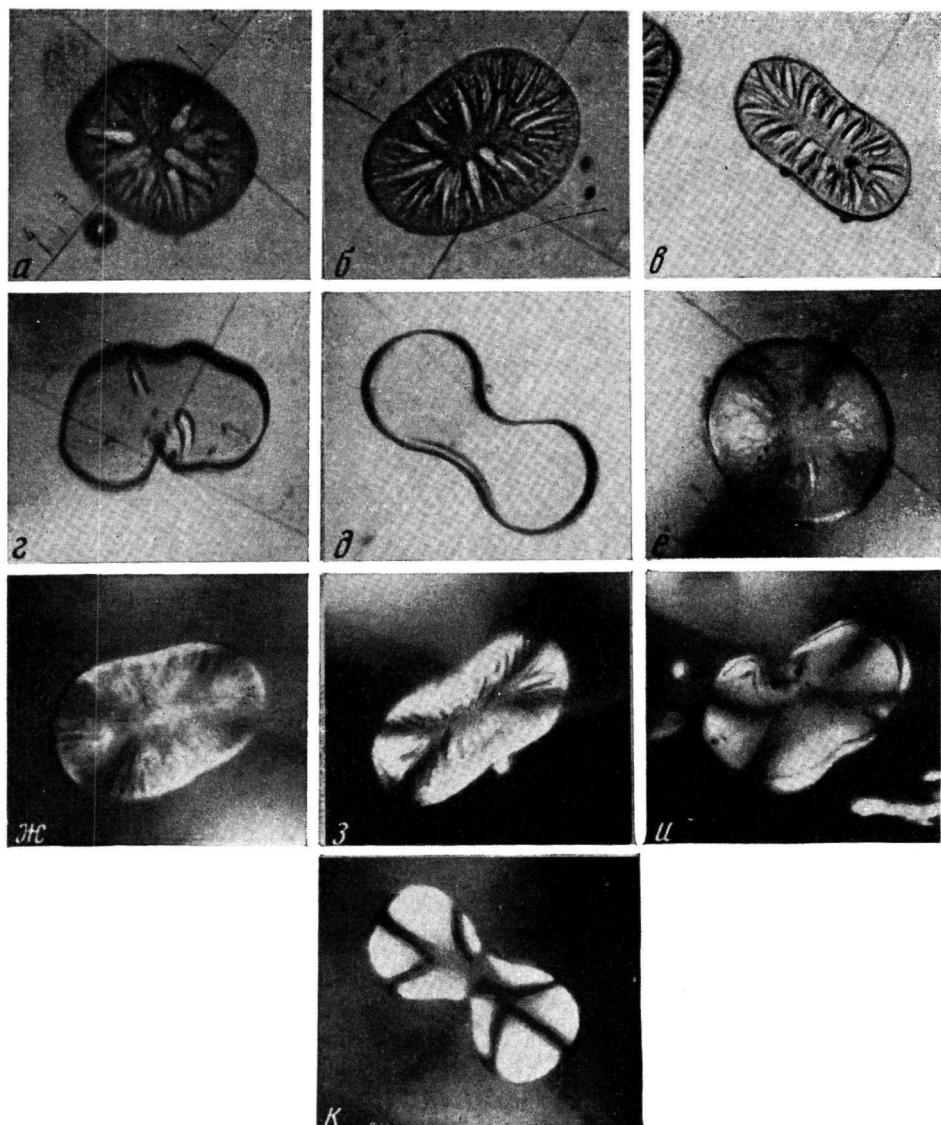


Рис. 1. Поперечные срезы модельного волокна из сополимера винилацетата с виниладенцианидом в обычном (*а*—*г*) и поляризованном (*е*—*к*) свете
Тип осадителя: *а*, *е* — вода; *б*, *ж* — 10%; *в*, *з* — 30%; *г*, *и* — 50%-ный водный раствор изопропилового спирта; *д*, *к* — изопропиловый спирт ($\times 100$)

вильного цилиндра (рис. 1, а, е). В поляризованном свете при скрещенных поляроидах наблюдается картина малтийского креста, характерная для одноосноориентированных структур. На поверхности среза видны крупные каналы, образующиеся вследствие струйного проникновения (т. е. конвективно) осадителя в волокно. При добавлении в воду изопропилового спирта четкость малтийского креста увеличивается, а количество струйных каналов уменьшается (рис. 1, в, з). Однако из-за замедления высаживания волокно теряет круглую форму. При дальнейшем повышении концентрации изопропилового спирта струйные каналы исчезают, а картина малтийского креста, несмотря на еще более сильное искажение формы волокна, просматривается достаточно отчетливо (рис. 1, г, и) (см. вклейку к стр. 575).

Наличие малтийского креста на снимках поперечных срезов в поляризованном свете свидетельствует о радиальной симметрии в расположении структурных элементов, образовавшихся при высаживании. Объяснение механизма возникновения такого рода структурной картины может быть дано с точки зрения закономерностей кинетики фазовых переходов.

Необходимо отметить, что закономерности кинетики образования новых фаз как для веществ, кристаллизующихся при фазовом переходе, так и остающихся в аморфном состоянии, носят общий характер. Так, например, фазовый переход независимо от того, образуется ли эмульсия из пересыщенного раствора масла в воде или идет кристаллизация из раствора или расплава, происходит на поверхности зародышей, т. е. там, где уже преодолен энергетический барьер, обусловленный затратой энергии на образование поверхности новой фазы. Новая фаза образуется вокруг зародышей и, если подвод вещества осуществляется равномерно, наблюдается равномерный рост частиц новой фазы во всех направлениях (кроме процесса кристаллизации, где наблюдается преимущественный рост на отдельных плоскостях).

Рис. 2. Схема направленного роста структурных элементов при высаживании аморфного полимера из раствора:

1 — поверхность модельного волокна; 2 — центры структурообразования; 3 — радиальные фибрillы; 4 — фибрillы, рост которых подавлен радиальными фибрillами

Однако, если зародыш новой фазы расположить в одной плоскости, то рост новой фазы будет взаимно подавляться во всех направлениях, кроме направления, перпендикулярного к плоскости зародышей. Схематично такой направленный рост новой фазы показан на рис. 2.

В рассматриваемом нами случае высаживания аморфного полимера в качестве плоскости с преимущественным расположением зародышей может рассматриваться плоскость фронта диффузии осадителя, так как на этой плоскости наблюдается наибольшая степень пересыщения раствора полимера. В начальный момент поверхность фронта диффузии совпадает с поверхностью цилиндра. После достижения концентрации критического пересыщения с поверхности волокна к его центру начинается рост структурных элементов (фибрill). Этот рост идет по мере диффузии осадителя, которая осуществляется также от поверхности к центру с сохранением правильной концентрической поверхности фронта диффузии. В конечном итоге после завершения процесса образуется гелеобразное волокно с радиально симметричным расположением структурных элементов, которое в поляризованном свете обнаруживает картину, характерную для одноосных кристаллов.

Выводы

При высаживании сополимера винилацетата с винилиденцианидом из раствора в виде цилиндра путем диффузии осадителя в образующемся геле наблюдается радиальное расположение структурных элементов. Возникновение упорядоченной структуры при высаживании аморфного полимера объясняется с точки зрения кинетики фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Диссертация, 1966; М. М. Иовлева, С. И. Бандура ии, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
2. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26:678.744

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИНОЭФИРОВ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

М. А. Аскаров, С. И. Витяева, Л. В. Малышева

Наличие в аминоэфирах α, β -ненасыщенных кислот полярной аминогруппы придает полимерам на их основе высокую адгезию, окрашиваемость, улучшает механические свойства. Поэтому их предлагают использовать в качестве добавок для получения различных пленок, покрытий, лаков [1].

Полярографическое изучение этих эфиров, а также кинетика их полимеризации дают возможность контролировать процесс получения полимеров.

Из производных акриловых кислот подробным полярографическим исследованием подвергались лишь низшие эфиры акриловых кислот. Так, Бобровой и Матвеевой была предложена методика цеплярографического изучения кинетики блочной полимеризации метилметакрилата при 60° [2]; Матыской и Клиром исследовалась кинетика блочной полимеризации бутилметакрилата [3]. Полярография аминоэфиров α, β -ненасыщенных кислот мало изучена. Известна работа Турьяна и Игнатьевой, в которой приводятся результаты полярографического исследования кинетики и механизма гидролиза некоторых N, N-диалкил- β -аминоалкилметакрилатов [4]. Возможность полярографического определения N, N-диэтил- β -аминоэтилметакрилата в полимере с использованием в качестве фона раствора $(C_2H_5)_4NI$ в метаноле показана Безуглым и Пономаревым [5].

Нами изучены полярографические характеристики N, N-диэтил- β -аминоэтилакрилата (ДЭАЭА) и N, N-дибутил- β -аминоэтилакрилата (ДБАЭА) на фоне 0,025 M $(C_2H_5)_4NI$ в этиловом спирте и на основании этих данных исследована кинетика их блочной полимеризации.

Подобные исследования представляют интерес в связи с тем, что они позволяют выяснить влияние алкильных заместителей у азота на реакционную способность рассматриваемых мономеров, а также контролировать технологию получения полимеров на основе аминоэфиров α, β -ненасыщенных кислот.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Полярографические измерения проводили на полярографе системы Гейровского ЛП-55 с чувствительностью гальванометра $2 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$. Ртутный капельный электрод имел следующие характеристики: $m = 1,98 \text{ мг} \cdot \text{сек}^{-1}$, время $t = 3 \text{ сек.}$, $m^{1/2} \cdot t^{1/2} = 1,607 \text{ м}^{2/3} \text{сек}^{-1/2}$. Характеристику капилляра снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации.