

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 532

О МЕХАНИЗМЕ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

А. Т. Серков, О. А. Ханчик

Осаждение полимеров из концентрированных растворов путем замены растворителя на осадитель протекает в большинстве случаев по механизму фазового перехода. При этом возможны два случая.

1. Распад раствора полимера на две фазы протекает по механизму жидкостного расслоения [1], в результате которого образуются две жидкие фазы: полимерная и низкомолекулярная (смесь осадителя и растворителя). Из-за длительности установления гидростатического равновесия обе фазы образуют двухфазный студень (гель), причем полимерная фаза образует остов студня.

2. Распад раствора полимера на две фазы протекает с выделением полимерной фазы в твердом состоянии в виде кристалла или твердого сольватата, а низкомолекулярная фаза отделяется в виде жидкости. Твердый сольват может удерживать значительное количество низкомолекулярной жидкости и образовывать набухший гель.

В первом случае (жидкостное расслоение) гель является аморфным и должен давать дифракционные картины, например, при малоугловом рассеянии света типичные для жидкости. Если осаждение полимеров из растворов протекает по второму механизму, выделяющийся при осаждении гель должен давать картину рассеяния, отличную от жидкостной. Для решения этого вопроса нами изучено малоугловое рассеяние поляризованного света раствором полимера в момент его осаждения.

Для опытов использовали 9%-ный раствор полисульфонамида (продукт поликонденсации 4,4-диаминодифенилсульфона и терефталевой кислоты [2]) (ПСА) в ДМАА и N-метилпирролидоне (МП). Полимер имел удельную вязкость 0,1%-ного раствора в конц. H_2SO_4 , равную 1,6. Тонкий слой раствора полимера наносили на стеклянную пластинку, которую затем погружали в кювету с осадителем. В качестве осадителя использовали воду или водные растворы растворителей. Перпендикулярно пластинке с осаждающимся раствором пропускали тонкий пучок света от неоново-гелиевого лазера ЛГ-36. Картины рассеяния фиксировали с помощью кинокамеры с частотой 5 кадров в секунду. Более подробно установка описана в [3].

Картина рассеяния, наблюдавшаяся в течение 1,2 сек., типична для рассеяния света жидкостями (рис. 1, а). Однако, уже через 1,4 сек. (рис. 1, б) наблюдается картина рассеяния в виде четырехлепестковой H_v -дифрактограммы, которая характерна для сферолитных структур полимеров [4]. В дальнейшем вплоть до 300 сек. качественно картина не изменяется (рис. 1, в). Следовательно, можно полагать, что уже через 1,4 сек. в осаждающемся геле образуются структурные элементы, которые, по-видимому, подобны сферолитам, возникающим при кристаллизации расплавов полимеров.

При осаждении полимера 40%-ным раствором ДМАА и метилпирролидона (МП) в воде (рис. 2) только через 3,2 сек. наблюдали появление сим-

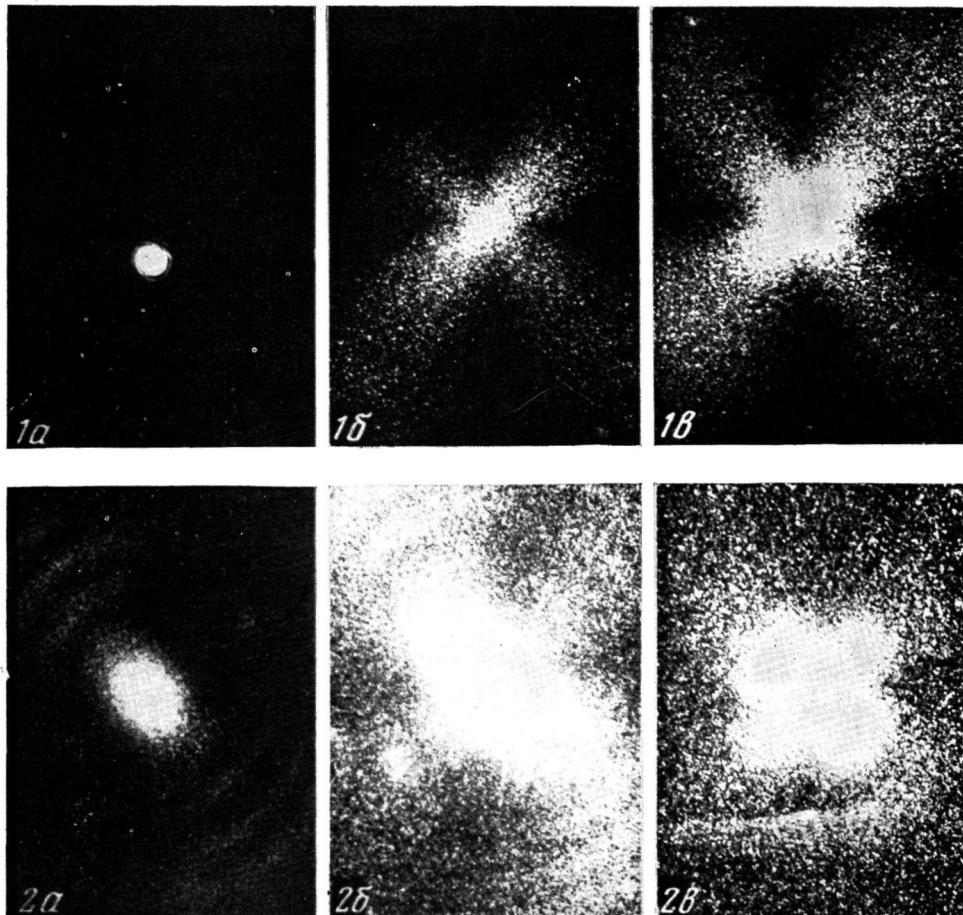


Рис. 1. Рассеяние поляризованного света при осаждении ПСА из его раствора в ДМАА водой через 1,2 (a) и 1,4 сек. (б) и 5 мин. после погружения в осадитель (в)

Рис. 2. Дифрактограммы рассеяния при осаждении ПСА из его раствора в ДМАА через 3,2 (a), 4 сек. (б) (время экспонирования 1 сек.) и из раствора в МП через 4 сек. (в). Осадители — 40%-ные водные растворы ДМАА (a, б) и ПМ (в)

метрических дугообразных рефлексов (рис. 2, а). При экспонировании в течение 1 сек. спустя 4 сек. после погружения пластиинки с раствором в осадитель наблюдается картина рассеяния, характерная для сферолитных структур (рис. 2, б). Однако дуговые рефлексы при этом четко просматриваются. Аналогичная картина наблюдается при осаждении полимера из раствора в МП (рис. 2, в).

Интересно отметить, что симметричные дуговые рефлексы при малоугловом рассеянии поляризованного света наблюдали при исследовании растворов поли- γ -бензил-L-глутамата, где их появление связывается с возникновением доменов нематической жидкокристаллической фазы [3].

Необходимо иметь в виду, что после удаления механически захваченной смеси растворителя и осадителя в геле содержится только 30–32% полимера. Следовательно, образование структур, подобных сферолитным, происходит при осаждении полимера вместе с сольватированной низкомолекулярной жидкостью.

Разделение механически захваченной и сольватированной жидкости производили путем центрифугирования свежесформированного волокна, имеющего гелеобразную структуру.

Механически захваченная жидкость удерживается в порах волокна за счет капиллярных сил, величина которых определяется известным выражением Лапласа

$$f_k = \frac{2\sigma}{R}, \quad (1)$$

где f_k – капиллярная сила, $\text{дин}/\text{см}^2$, σ – поверхностное натяжение, $\text{дин}/\text{см}$, R – радиус капилляра.

По данным электронной микроскопии [5, 6] и ртутной порометрии [7], в свежесформованном (невысушенном) волокне радиус пор равен $\sim 0,5 \text{ мкм}$. Поверхностное натяжение 40%-ного раствора ДМАА в воде, применяемого в качестве осадителя, равно 46 $\text{дин}/\text{см}$. Подставляя эти значения в выражение (1), получим, что для удаления жидкости из капилляров нужно усилие $\sim 1,74 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$.

Центрифугирование гелеобразного волокна производили с помощью центрифуги ЦЛН-2, развивающей до 8000 об./мин. При радиусе ротора 5,7 см это эквивалентно максимальному давлению на жидкость $4 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$.

Из рис. 3 видно, что увеличение центробежной силы f_u от $0,25 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$ приводит к уменьшению содержания жидкости в геле от 78,5 до 70,5%. Дальнейшее увеличение f_u вплоть до $4 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$ практически не изменяет содержания жидкости в геле. Учитывая, что развиваемая при этом центробежная сила более чем в два раза превосходит капиллярные силы, можно полагать, что остающаяся жидкость связана в геле сольватом.

На основании полученных экспериментальных данных можно ответить на поставленный выше вопрос о механизме фазового распада раствора полимера. При замене растворителя на осадитель раствор полимера распадается на две фазы, одна из которых представляет твердый сольват полимера, а вторая – смесь осадителя и растворителя. Твердый сольват содержит 2,3 вес. ч. низкомолекулярной жидкости на 1 вес. ч. полимера.

Образование упорядоченных структур у веществ, выделяющихся из растворов с сольватно связанный жидкостью, – широко распространенное явление. Так, например, сольваты (гидраты) сульфата натрия и алюми-

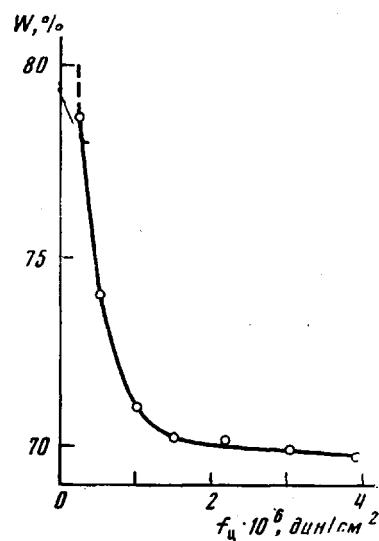


Рис. 3. Зависимость содержания низкомолекулярной жидкости W в свежесформованном гелеобразном волокне (% от веса геля) от центробежной силы

ния выделяются из водных растворов с 12–18 молекулами сольватно-связанной воды и при этом хорошо кристаллизуются.

Свежесформованное гидратцеллюзное волокно, находящееся в состоянии, которое принято называть состоянием геля, во время деформации при разных температурах дает термомеханическую кривую [8] с четко выраженной температурой стеклования и течения. В определенной области температур волокно, состоящее из такого геля, вытягивается с образованием шейки [9].

Таким образом, в высадившемся геле, представляющем собой твердый сольват полимера, заложены в основном все особенности надмолекулярной структуры будущего изделия (волокна, пленки), в частности размеры фибрилл, содержание и размеры упорядоченных и аморфных участков и т. д. Во время удаления сольватной жидкости в геле не происходит существенных структурных превращений и полимер приобретает фибилиарную или пачечную структуру без какой-либо существенной структурной перестройки. Учитывая наличие структуры в твердом сольвате, характерной для полимеров по аналогии с низкомолекулярными кристалло-сольватами, кажется уместным выделяющийся сольватированный гель полимера называть фибриллосольват.

Авторы выражают благодарность Л. А. Серковой и Т. С. Калитиной за выполнение экспериментальной части.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
1 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
2. А. М. Щетинин, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1968, № 1, 23.
3. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Мол. биол., 2, 29, 1968.
4. Г. И. Волков, Б. Г. Баранов, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
5. A. Gröbe, G. Mann, Faserforsch. und Textiltechn., 3, 142, 1966.
6. С. П. Папков, Химич. волокна, 1969, № 5, 17.
7. Г. С. Круглова, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1972, № 2, 13.
8. Г. А. Будницкий, А. Т. Серков, Химич. волокна, 1972, № 4, 42.
9. H. Klage, A. Gröbe, Faserforsch. und Textiltechn., 5, 553, 1954.

УДК 541.64:547.241

ГЕТЕРОГЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОНИРОВАНИЯ

**Г. Ф. Каркозова, А. Г. Сирота, С. Г. Любецкий,
Л. И. Зюзина, А. Л. Гольденберг**

Модификация полиолефинов в гомогенных условиях с использованием реакций галогенирования, сульфохлорирования, фосфонирования и др. хорошо изучено [1]. Менее исследованы такие процессы в гетерогенных условиях.

Среди перечисленных реакций значительный интерес представляет окислительное фосфонирование полиэтилена (ПЭ) треххлористым фосфором, легко осуществимое как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях [2–6].

По аналогии с низкомолекулярными углеводородами для полиолефинов предполагается радикальный механизм фосфонирования [2–4], причем возникновению связи Р–С предшествует образование промежуточного аддукта $\text{PCl}_3 \cdot \text{O}_2$ [7].

Ранее [3, 5] было показано, что при проведении реакции в гомогенных условиях в растворе в бензole скорость фосфонирования определяется концентрацией кислорода в реакционной среде. Однако незначительная растворимость кислорода в бензole и треххлористом фосфоре (около $7 \cdot 10^{-4}$ мол.% при 60° [8, 9]) и трудности, связанные с точным определением его концентрации в реакционной среде, осложняют количественное изучение реакции.