

**ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНО-ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР
РАЗНЫХ ТИПОВ В НАПОЛНЕННОМ РАСТВОРЕ ОДНОГО
И ТОГО ЖЕ ПОЛИМЕРА**

Е. Д. Яхнин, О. И. Любомирова

Как было показано в [1, 2], свойства дисперсных структур, образующихся в наполненных растворах полимеров, определяются состоянием системы и (при выделении полимерной фазы) характером полимерных прослоек между частицами наполнителя. В общем случае образование кристаллических или аморфных связок между твердыми частицами приводит к значительному увеличению прочности таких структур. При этом прочность структур одного типа — с кристаллическими связками между частицами — обусловливается когезионной прочностью полимерных кристаллов и их адгезией к наполнителю, прочность структур другого типа — с жидкими аморфными связками — капиллярными силами.

Поскольку в полимерных системах кристаллизация часто является медленным процессом — гораздо более медленным, чем процесс аморфного микрорасслоения, следовало ожидать, что в наполненных растворах некоторых полимеров можно наблюдать структурообразование, происходящее сначала в условиях выделения аморфной, а затем и кристаллической полимерной фазы.

В данной работе исследованы растворы полизифируретана марки TN-65-98 АК в диметилформамиде, смешанном с водой, так как в этой системе после ее разделения на фазы наблюдали [3] наряду с аморфной концентрированной фазой анизотропную (кристаллическую или, может быть, жидкокристаллическую) фазу.

Проводили длительное (при комнатной температуре в течение 9 недель) наблюдение за образцами суспензии барита в 10%-ном растворе указанного полимера. Разделение этого раствора на жидкие фазы заканчивалось в течение 12 час. Как было обнаружено ранее, капли образовавшейся при этом полимерной фазы в условиях избирательного смачивания плохо смачивают поверхность барита, поэтому их выделение не влияет на прочность имеющихся в системе дисперсных структур [2].

В соответствии с этим, в начальной стадии процесса и в течение первых 2 недель прочность образцов не изменялась (рис. 1). После периода постоянства наблюдалось возрастание прочности; через 5 недель прочность вновь достигла постоянного значения, в 6 раз превышающего исходную величину.

Изучение расслоившегося раствора с помощью поляризационного микроскопа через 5 недель показало, что в системе присутствовали уже не жидкие капли, а кристаллические образования (рис. 2), весьма похожие на сферолиты, наблюдавшиеся в образцах кристаллического полизифируретана [4]. Полимерные кристаллы, очевидно, скрепили частицы барита, что и привело к возрастанию прочности. На это указывает, в частности, неполная тиксотропность возникающих структур. Как и в других системах с кристаллизующимися полимерами (и, следовательно, гетерокристаллизационными контактами между частицами) [5], возникающие минерально-полимерные структуры после разру-

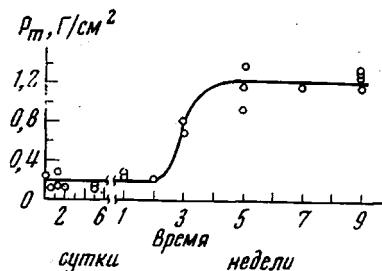


Рис. 1. Изменение прочности P_m минерально-полимерной структуры в наполненных растворах полизифируретана во времени при аморфном расслоении (<2 недель) и после начала кристаллизации полимера в каплях (>2 недель)

помощью поляризационного микроскопа через 5 недель показало, что в системе присутствовали уже не жидкие капли, а кристаллические образования (рис. 2), весьма похожие на сферолиты, наблюдавшиеся в образцах кристаллического полизифируретана [4]. Полимерные кристаллы, очевидно, скрепили частицы барита, что и привело к возрастанию прочности. На это указывает, в частности, неполная тиксотропность возникающих структур. Как и в других системах с кристаллизующимися полимерами (и, следовательно, гетерокристаллизационными контактами между частицами) [5], возникающие минерально-полимерные структуры после разру-

шения не восстанавливались полностью, их прочность снижалась в 4 раза. Вместе с тем структуры, возникающие при выделении жидкой полимерной фазы, полностью восстанавливали свою прочность после разрушения.

Таким образом, на примере исследованной системы можно как последовательно, так и одновременно (в период между двумя и пятью неделями) наблюдать два различных случая структурообразования: первый — с участием жидкой, второй — кристаллической полимерной фазы.

Свойства дисперсных структур, образующихся в подобных системах, содержащих медленно кристаллизующийся полимер, зависят от упорядоченности полимерной фазы и в связи с этим существенно изменяются во времени. Это необходимо учитывать в технологии переработки таких систем, чтобы путем правильного выбора условий проведения технологических процессов обеспечить их максимальную эффективность.

Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт

Поступила в редакцию
24 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Ееко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967.
2. Е. Д. Яхнин, О. И. Любомирова, Высокомолек. соед., Б14, 254, 1972; Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, О. И. Любомирова, Докл. АН СССР, 199, 1114, 1971; О. И. Любомирова, Е. Д. Яхнин, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, Киев, 1972, стр. 281.
3. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
4. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970, стр. 95.
5. Е. Д. Яхнин, Сб. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970, стр. 128.

УДК 541.64 : 547.315.2

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный

При получении стереорегулярных диеновых полимеров используют комплексные катализаторы, содержащие соединения переходных металлов, такие как Ti, V и др. В зависимости от способа приготовления катализатор, полученный в отсутствие мономера, в органических растворителях является более или менее гетерогенным и содержит частицы приблизительно микронных размеров. Введение мономера обычно приводит к резкому уменьшению размеров частиц; по визуальным оценкам большинство известных полимеризующихся систем являются гомогенными [1]. Однако с физической точки зрения очевидно, что степень гомогенности такой системы следует оценивать, исходя из соотношения линейных размеров частиц катализатора и макромолекул, образующихся в данных условиях. Легко рассчитать, что стереорегулярные *цис*-полибутадиен и *цис*-полиизопрен, используемые в качестве каучуков общего назначения, имеют размеры макромолекул 500—1500 Å. Поэтому полимеризующиеся системы, содержащие значительное количество частиц катализатора с размерами более 100 Å (10 нм), следует рассматривать как гетерогенные. В этом случае подход к описанию молекулярного состава полимеров и кинетике их образования является весьма специфическим и до сих пор не был рассмотрен.