

Площади, занимаемые молекулами эмульгатора в адсорбционном слое, определяли методом адсорбционного титрования [3].

Как следует из табл. 2, площади, приходящиеся на молекулу в мицеллах эмульгатора, сопоставимы с площадями, занимаемыми ими в адсорбционном слое.

Таблица 1

Характеристика синтезированных эмульгаторов*

Эмульгатор	Число групп окиси этилена	Молекулярный вес
C-8	8	595
C-20	20	1123
C-30	30	1564
C-40	40	2004

* Исходное вещество — цетиловый спирт.

Сопоставление кинетических данных с измерениями мицеллярных весов показывает, что возрастание скорости полимеризации со степенью оксиэтилирования связано с увеличением площади, занимаемой молекулой эмульгатора в адсорбционном слое.

Выводы

- Исследована эмульсионная полимеризация стирола, инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты, в присутствии цетиловых спиртов различной степени оксиэтилирования.
- Установлено, что, начиная со степени оксиэтилирования 20, реализуется эмульсионный механизм полимеризации.
- Показано, что увеличение скорости полимеризации со степенью оксиэтилирования эмульгатора связано с увеличением площади, занимаемой молекулой эмульгатора в адсорбционном слое.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
- С. С. Воядкий, Коллоидная химия, изд-во «Химия», 1964.
- Р. Э. Нейман, Коагуляция синтетических латексов, Изд-во Воронежского университета, 1967.

УДК 541.8 : 539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРАХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ИХ РАССЛОЕНИЯ

Е. Д. Яхнин, О. И. Любомирова

Ранее было показано [1—3], что в процессах структурообразования в наполненных растворах кристаллизующихся полимеров большую роль играет выделение новой полимерной фазы. В системе возникает единая минерально-полимерная структура повышенной прочности, величина которой зависит от количества выделившейся полимерной фазы и намного превышает прочность структуры из частиц того же наполнителя в истинном растворе полимера. Так, выделение полимерных кристалликов в наполненных спиртовых растворах полиамида приводит [1, 2] к увеличению проч-

ности дисперсной структуры в 10—20 раз. Аналогичное увеличение прочности наблюдалось в наполненных растворах полиэтилена [4].

Как удалось установить с помощью электронной микроскопии [2, 3] и прямыми измерениями прочности связи между отдельными частицами [5, 6], причиной упрочнения во всех исследованных случаях являлось образование между частицами наполнителей полимерных кристаллических сростков, которые увеличивали силы связи между частицами в 10^4 — 10^5 раз [1, 5, 6].

Измерения сил связи между частицами наполнителей в растворах аморфных полимеров [7], например в водно-спиртовых растворах полиакриламида, показали, что и в этом случае выделение полимерной (аморфной) фазы приводит к резкому увеличению прочности контактов между частицами (для полиакриламида в 10^4 раз).

Представляло интерес специально изучить влияние выделения полимерной фазы на процессы структурообразования в наполненных растворах аморфных полимеров.

В данной работе использовали полистирол (ПС) производства завода «Галалит» с молекулярным весом 50 000 и полиэфируретан (ПЭУ) марки ТН-65-98АК (на основе поликаапролактона, бутандиола и дифенилметандизоцианата).

Эти полимеры, согласно рентгенограммам, можно считать аморфными. В качестве растворителей использовали вещества, составляющие с данными полимерами (при обычных температурах) системы с ограниченной взаимной растворимостью: циклогексан (ЦГ) для ПС и диметилформамид (ДМФА) для ПЭУ (оба растворителя марки «ч»).

Диаграммы состояния систем ПС — ЦГ и ПЭУ — ДМФА описаны в литературе [8, 9]. Однако необходимо было получить диаграммы состояния для имевшихся в нашем распоряжении образцов этих веществ. Полученная методом светорассеяния диаграмма состояния системы (кривые растворимости) ПС — ЦГ приведена на рис. 1, а (справа в увеличенном масштабе дан участок диаграммы, соответствующий малым концентрациям ПС). Для системы ПЭУ — ДМФА была использована диаграмма состояния, приведенная в работе [9], поскольку в нашей работе использовались те же образцы полимера * и тот же растворитель. Однако для нас представляли интерес растворы ПЭУ такого состава, при котором температуры начала их расслоения лежали бы в диапазоне 40—80°. Поэтому использовали растворитель, в который было добавлено 8,4 вес. % воды. Интересующий нас отрезок кривой растворимости ПЭУ в растворителе указанного состава (для

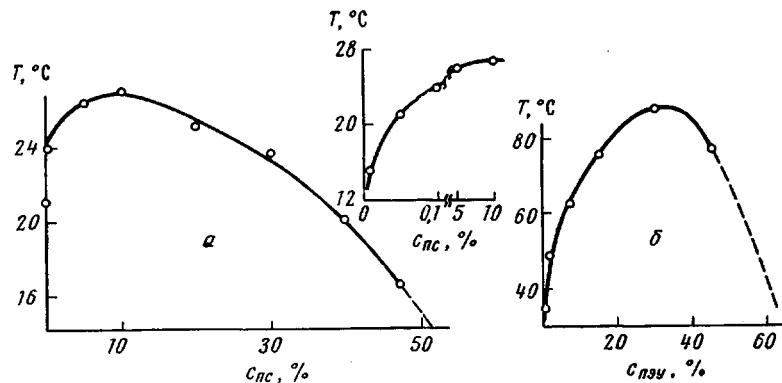


Рис. 1. Диаграмма состояния систем ПС — ЦГ (а) и ПЭУ — ДМФА (б)

малых концентраций полимера), полученный методом светорассеяния, приведен на рис. 1, б. Кривая растворимости для больших концентраций полимера (пунктир на рис. 1, б) получена экстраполяцией экспериментальной части кривой по аналогии с кривыми, описанными ранее [9].

* Авторы благодарят Я. М. Ябко, И. Н. Влодавца и В. И. Жданову за любезное предоставление образца ПЭУ.

При расслоении исследованных растворов полимеров (как в случае ПС в ЦГ, так и в случае ПЭУ в ДМФА) образуются две жидкие фазы, одна из которых до достижения полного макрорасслоения является дисперсной фазой и существует в виде мелких капель, хорошо различимых в световой микроскоп. В насыщенных растворах капли дисперсной фазы, представляющие собой раствор растворителя в полимере, будут взаимодействовать с частицами наполнителя, что должно влиять на характер и свойства (в частности, на прочность) возникающих в таких системах минерально-

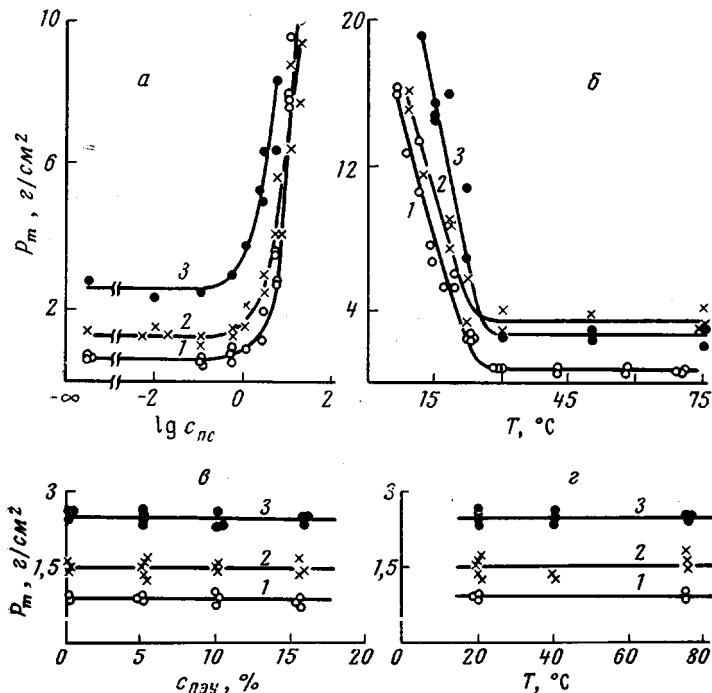


Рис. 2. Прочность P_m структурированных суспензий окиси алюминия (1), барита (2) и рутила (3) в растворе. ПС в ЦГ (а, б) и ПЭУ в ДМФА (в, г) в зависимости от состава раствора при 15 (а) и 20° (в) и от температуры при 10%-ной концентрации ПС (б) и 5%-ной концентрации ПЭУ

На осях ординат (рис., в, г) — $P_m \cdot 10$

полимерных структур, поскольку такие капли могут образовывать между твердыми частицами жидкые капиллярные мостики. Подобные мостики наблюдались в низкомолекулярных [10] и, по-видимому, в высокомолекулярных [11] системах.

На рис. 2 представлены зависимости прочности таких структур, возникающих в суспензиях барита, рутила и окиси алюминия в смесях ПС — ЦГ, от состава этих смесей и их температуры. Прочность (как в растворах ПС, так и в растворах ПЭУ) определяли по методу тангенциального смещения пластиинки [12] при соблюдении постоянства объемного заполнения системы твердой фазой [13]. Горизонтальные участки кривых соответствуют области полного взаимного смешения ПС и ЦГ и показывают, таким образом, что прочность структурированных суспензий наполнителей в гомогенных растворах не зависит ни от концентрации полимера, ни от температуры системы. При переходе такой системы в область расслоения (при изменении температуры или состава) наблюдается увеличение прочности (наклонные участки кривых). При изменении состава (рис. 2, а) прочность растет с увеличением концентрации полимера, так как последнее сопровождается возрастанием количества выделившейся полимерной фазы. Сни-

жение температуры при постоянной концентрации ПС, как видно из кривых рис. 2, б, также приводит к увеличению прочности системы. Это требует некоторого пояснения, так как снижение температуры сопровождается (согласно диаграмме состояния) уменьшением содержания полимерной фазы в системе.

После перехода системы (при понижении температуры) через линию фазового равновесия и расслоения раствора выделившаяся дисперсная полимерная фаза содержит очень большое количество растворителя (80—

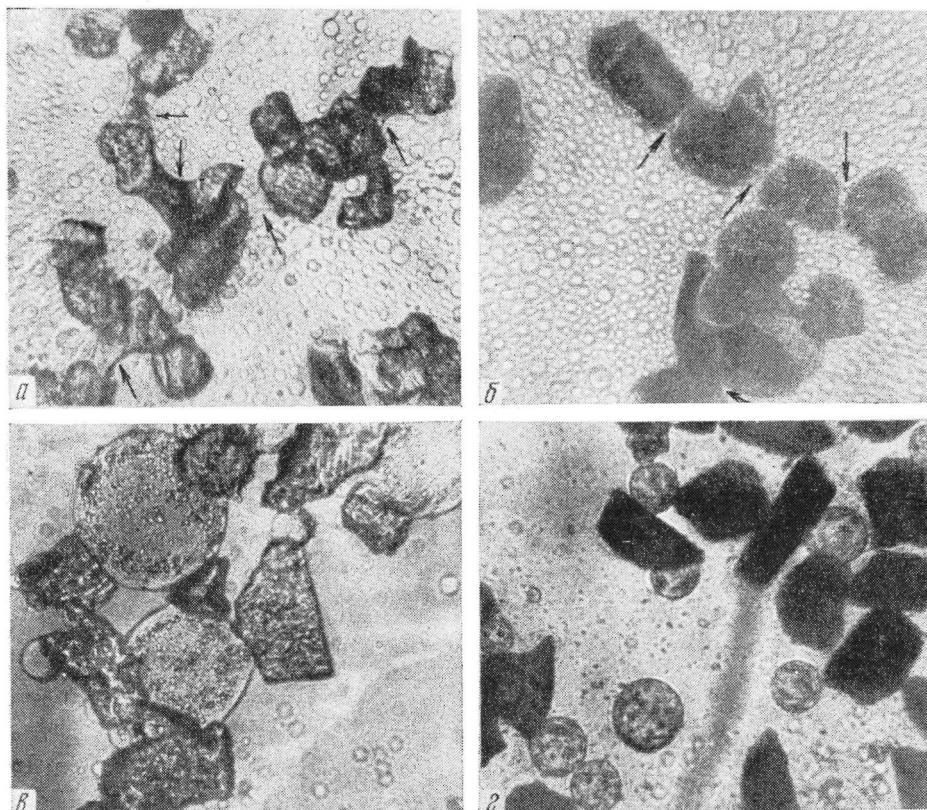


Рис. 3. Микрофотографии частиц барита (*α*, *γ*) и рутила (*β*, *δ*) в расслоившихся растворах ПС в ЦГ (*α*, *β*) и ПЭУ в ДМФА (*γ*, *δ*). Стрелками показаны капиллярные мостики между частицами наполнителей, образованные полистирольной фазой

85%). Вследствие этого капли полимерной фазы характеризуются малой вязкостью и низким значением поверхностного натяжения на поверхности раздела с растворителем. Дальнейшее снижение температуры, согласно диаграмме состояния (рис. 1, а), приводит к выделению излишков растворителя из полимерных капель и к их загустеванию; одновременно с этим повышается поверхностное натяжение на фазовой границе между каплями и окружающим их раствором. Оба фактора способствуют взаимному закреплению частиц наполнителя, связанных между собой мостиками дисперсной фазы.

Важно, что процесс выделения растворителя из полимерных капель при понижении температуры не сопровождается, как можно было бы предполагать, уменьшением объема капель, поскольку растворитель выделяется (в виде микрокапель) внутри них. Это и обусловливает практическое постоянство объема (при понижении температуры) образовавшихся в начальный период капель полимерной фазы в течение длительного времени.

В отличие от этого, в наполненных растворах ПЭУ в ДМФА не наблюдается повышения прочности системы при понижении температуры и при изменении концентрации ПЭУ (рис. 2, в, г), хотя система при этом в соответствии с диаграммой состояния переходит в область расслоения. Таким образом, капли аморфного полимера выделяются в объеме раствора, взаимодействуют с присутствующими в нем частицами наполнителя, участвуют в процессе структурообразования, а прочность системы при этом не изменяется.

Такую разницу в поведении этих двух систем можно объяснить следующим образом. Сила, требующаяся для полного разделения двух твердых частиц, соединенных жидким капиллярным мостиком, зависит от капиллярного давления и поверхностного натяжения на фазовой границе между жидкостью, образующей такой мостик, и средой [14]. В системе ПС — ЦГ выделяющаяся из раствора полимерная фаза хорошо смачивает поверхность частиц наполнителей. На рис. 3, а, б хорошо видны образуемые этой фазой жидкие капиллярные мостики между частицами (мостики в основном прозрачны, хотя некоторые из них заполнены очень мелкими частицами наполнителя и потому выглядят затемненными). Характерно, что связанные такими мостиками частицы образуют длинные цепочки, представляющие собой фрагменты объемной минерально-полимерной структуры. Вследствие вогнутости менисков этих мостиков отрицательное капиллярное давление и поверхностное натяжение на межфазной границе двух жидкостей затрудняют отрыв частиц друг от друга, что и приводит к увеличению прочности объемной структуры в наполненных растворах ПС — ЦГ при их расслоении.

С другой стороны, в системе ПЭУ — ДМФА (рис. 3, в, г) полимерная фаза плохо смачивает поверхность частиц наполнителя; капли этой фазы между частицами барита представляют собой слабо искаженные (рис. 3, в), а между частицами рутила правильные (рис. 3, г) сферы. Сила, требующаяся для отрыва частиц друг от друга, в этом случае (при положительном капиллярном давлении в зоне контакта и незначительном поверхностном натяжении на границе жидких фаз) очень мала и слабо зависит от размера и числа капель в контактной зоне [14]. Этим и объясняется практическое постоянство прочности структурированных суспензий наполнителей в растворе ПЭУ в ДМФА во всем диапазоне исследованных температур и концентраций, т. е. в областях ограниченного и неограниченного смешения ПЭУ и ДМФА.

Таким образом, в наполненных растворах как кристаллизующихся, так и аморфных полимеров свойства возникающих при выделении полимерной фазы минерально-полимерных структур определяются взаимодействием кристаллов или аморфных капель полимера с частицами наполнителя в местах их контактов. При этом прочность таких структур в случае растворов аморфных полимеров может изменяться в широких пределах в зависимости от смачивания наполнителя полимерной фазой и поверхностного натяжения на границе раздела этой фазы с жидкой средой.

Выводы

1. Исследовано влияние выделения полимерной фазы на процессы структурообразования, происходящие в наполненных растворах аморфных полимеров.

2. Показано, что влияние выделения полимерной фазы велико в случае хорошего смачивания этой фазой поверхности наполнителя и значительного поверхностного натяжения на границе раздела двух жидких фаз и не проявляется в случае плохого смачивания и низкого поверхностного натяжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Яхнин, Сб. Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 128; Е. Д. Яхнин, 5-й Международный конгресс по поверхностной активности, Барселона, 1968, стр. 45.
2. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967; Ю. В. Егорова, Е. Д. Яхнин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 3, 25.
3. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Высокомолек. соед., Б11, 722, 1969.
4. Ю. В. Егорова, Диссертация, 1968.
5. Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 30, 788, 1968.
6. Э. И. Авербах, Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 33, 787, 1971.
7. Э. И. Авербах, Диссертация, 1970.
8. Т. Г. Fox, Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951; А. R. Shultz, Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952; А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
9. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
10. Н. R. Kruyt, F. G. Van Selm, Recueil trav. chim., 62, 398, 407, 415, 1943.
11. Е. J. Regg, J. Colloid. Sci., 14, 27, 1959; Э. А. Арипов, С. С. Хамраев, К. С. Ахмедов, Почвоведение, 1963, № 7, 66.
12. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1945.
13. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, А. Б. Таубман, Э. Н. Школьникова, Коллоидн. ж., 30, 904, 1968.
14. R. A. Fisher, J. Agric. Sci., 16, 492, 1926; N. L. Cross, R. G. Picknett, Trans. Faraday Soc., 59, 846, 1946.

УДК 541.64 : 539.2

О НАПРАВЛЕННОМ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА

*И. Ю. Бабкин, А. И. Красногоров, К. Н. Китаев**

Структура привитых сополимеров, получаемых в гетерофазных системах методом радиационно-прививочной полимеризации, определяется структурой полимера-подложки и условиями прививки [1, 2]. Однако, производя последовательное «растворение» и «осаждение» макромолекул, химически связанных с нерастворимой подложкой, применяя метод лиофилизации или термообработку, можно ожидать образования существенно отличных упаковок цепей на поверхности или в приповерхностных областях. Нами сделана попытка проследить за изменениями структуры привитой фазы, которые могут быть сознательно вызваны различными способами удаления растворителей или нагреванием, используя в качестве индикатора этих изменений адсорбцию паров аргона и воды. Если полимер-подложка структурно устойчив в применяемых растворителях и термостабилен, наблюдаемые изменения в форме и положении изотерм адсорбции можно относить в основном к изменениям введенного полимера.

В работе исследованы две системы: политетрафторэтилен (ПТФЭ) с привитым полиакрилонитрилом (ПАН) и ПТФЭ с привитым полистиролом (ПС). Мы сознательно избежали сопоставления свойств структур в терминах удельной поверхности, поскольку применение теории БЭТ в случае поверхностей ПТФЭ и ПС некорректно [3], а величины удельной поверхности, полученные формально, не имеют преимуществ перед самими величинами адсорбции, измеренными при выбранных давлениях и используемыми для сравнительной характеристики образцов.

В качестве полимера-подложки использовали порошок ПТФЭ — фторопласт-4 (Ф-4) с удельной поверхностью $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$. Отмыкву примесей производили последовательно ацетоном и CCl_4 в аппарате Сокслета. Прививку ПС и ПАН осуществляли путем облучения Ф-4 в парах соответствующего мономера в отсутствие воздуха γ -из-

* В работе принимала участие А. М. Астахова.