

Таблица 2

Характеристика продуктов присоединения ЭХГ к глицерину при 60°

\bar{P}_n	Содержание, вес. %			\bar{M}_n		f_{OH}
	глицерина (ГЖХ)	ОН-групп	хлора	ИТЭК	ГЖХ	
1,0	16,2	26,8	19,8	206	184	3,2
1,8	3,7	20,2	25,2	255	252	3,0
3,2	0,1	13,0	29,2	410	396	3,1
4,8	0	9,5	32,1	530	-	3,0

ния побочных реакций, приводящих к снижению среднечисленной функциональности и появлению дополнительного и значительного количества ОН-групп.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Шульга, В. С. Лебедев, Высокомолек. соед., A20, 1345, 1978.
2. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 207.
3. А. А. Петров, Ж. общ. химии, 14, 1038, 1944.
4. В. Ф. Швец, А. П. Зуев, Н. В. Сайко, Химич. пром-сть, 1976, № 8, 582.
5. Р. П. Шульга, В. А. Тимошук, Л. А. Бобкова, В. С. Лебедев, Сб. Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 55.
6. М. Д. Королькова, Л. С. Маслий, Н. А. Петров, Л. А. Хлудова, Р. Г. Помянец, Н. И. Лебедева, Авт. свид. 416368, 1974.

УДК 541.64 : 543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ

Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В.,
Цетлин Б. Л.

В последнее время для стабилизации водных дисперсий минеральных порошков широкое распространение нашли препараты на основе полимерных электролитов [1]. На примере стабилизации водных дисперсий каолина полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой кислотами (ПМАК) в условиях, обеспечивающих их диссоциацию, было показано [2], что диспергирующее действие полиэлектролитов зависит от способа нанесения их на поверхность частиц и существенно выше при наличии химической связи с поверхностью частиц. Там же было рассмотрено влияние дисперсионной среды на эффект стабилизации, который в конечном счете определяется конфигурацией, зарядом полионов и их способностью к гидратации. Влияние различных факторов на свойства полиэлектролитов в растворах подробно обсуждено в работах [3, 4]. Вместе с тем естественно предположить, что свойства привитых и адсорбированных полимерных кислот должны зависеть от адсорбирующего влияния минеральных подложек.

В настоящей работе предпринята попытка сопоставить свойства ПАК и ПМАК, привитых на частицы каолина, со свойствами этих же поликислот в адсорбированном состоянии и в водных растворах, применив для этой цели метод потенциометрического титрования.

В качестве объектов исследования были выбраны водные дисперсии каолина просяновского месторождения. Перед всеми опытами каолин переводили в Na-форму, pH водных дисперсий составлял 7,0. Это исключало влияние поверхностных гидроксильных групп каолина на титрование модифицирующих поликислот.

Для адсорбционного модифицирования использовали ПАК и ПМАК с $M_n = 100\,000$ и $120\,000$ соответственно, синтезированные методом радикальной полимеризации свежеперегнанных кислот в диоксане с перекисью бензоила в качестве инициатора.

Прививку ПАК и ПМАК на каолин осуществляли методом радиационной привитой полимеризации из газовой фазы. Условия опытов даны в [2]. Содержание гомополимеров, отмываемых водой и диоксаном в аппарате Сокслета, не превышало 1% от веса привитых полимеров.

Дисперсии титровали при перемешивании в атмосфере азота; pH контролировали с помощью pH-метра со стеклянным электродом в качестве измерительного.

На рис. 1 приведены рассчитанные из кривых потенциометрического титрования зависимости $pK_{\alpha_f} = pH - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$ от степени ионизации α дисперсий каолина, содержащего различные количества привитой и адсорбированной ПАК; для сравнения на график нанесены зависимости pK_{α_f} от α раствора ПАК, использованной для модифицирования каолина адсорбционным методом.

Легко видеть, что характер взаимодействия ПАК с подложкой зависит от ее количества и способа нанесения на частицы. При относительно небольшом содержании ПАК (0,9% по расчету соответствуют ~ 2 мономолекулярно плотной упаковки вытянутых цепей) кривые для адсорбированной и привитой ПАК практически совпадают. Слабо выраженная зависимость pK_{α_f} от α свидетельствует об ослаблении взаимодействия карбоксильных групп макромолекул. По-видимому, закрепленная в одной точке привитая макромолекула вытянута по поверхности частицы так же, как и адсорбированная, и наличие химической связи с поверхностью не может повлиять на поведение всей цепочки.

При увеличении содержания ПАК до 4% зависимость pK_{α_f} от α дисперсий каолина, модифицированного адсорбционным методом и прививкой, существенным образом отличаются. pK_{α_f} привитой ПАК становится зависимой от α , причем в большей степени, чем адсорбированной.

Аналогичные закономерности были получены для привитой и адсорбированной ПМАК (рис. 2). Кривая зависимости pK_{α_f} от α привитой ПМАК (6%) почти полностью повторяет ход этой зависимости для раствора ПМАК во всем интервале значений α . Вместе с тем поведение адсорбированной в том же количестве ПМАК носит иной характер.

На основании данных по потенциометрическому титрованию дисперсий каолина с привитыми ПАК и ПМАК можно сделать вывод, что при больших степенях прививки поликислот появляются макроцепи, слабо взаимодействующие с минеральной подложкой, поскольку линейный вид зависимости pK_{α_f} от α характерен для растворов полизэлектролитов. Это хорошо согласуется с механизмом газофазной радиационной привитой полимеризации [5]. На начальной стадии полимеризации активные центры генерируются только в минеральной подложке, и поэтому поверхность покрывается отдельными макромолекулами полимера. После того как на подложке образуется некоторое количество привитого полимера активные центры генерируются излучением как на оставшейся свободной поверхности подложки, так и на «привитых» участках. В результате образуются привитые разветвленные макромолекулы «кустообразного» вида, мозаично расположенные по поверхности подложки. Взаимодействие верхних слоев таких полимерных кустообразных участков с подложкой ослабляется, вследствие чего появляются «свободные» макромолекулы, свойства которых близки к свойствам растворенных поликислот.

При адсорбционном модифицировании поверхность частиц покрывается более или менее равномерным слоем поликислот. И, несмотря на то, что взаимодействие полимеров с подложкой происходит, вероятнее всего, лишь по отдельным участкам макроцепи [6], влияние минеральной поверхности на кислотные свойства велико. Поэтому только при высоких

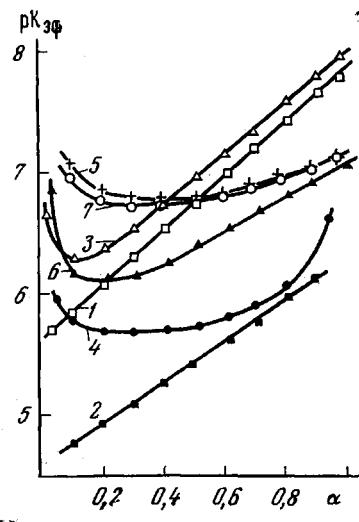


Рис. 1

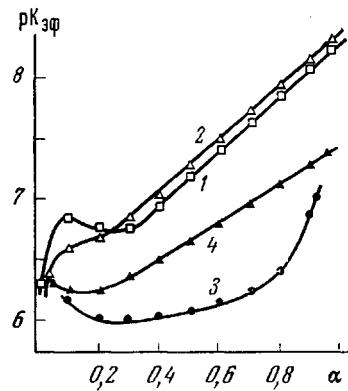


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $pK_{3\phi}$ от степени ионизации раствора ПАК в воде (1) и в 0,2 M растворе NaCl (2); дисперсий каолина с 4% привитой ПАК в воде (3) и в 0,2 M растворе NaCl (4); дисперсии каолина с 0,9% привитой ПАК в воде (5); водных дисперсий каолина с адсорбированной ПАК в количестве 4 (6) и 0,9% (7)

Рис. 2. Зависимость $pK_{3\phi}$ от степени ионизации раствора ПМАК (1), дисперсий каолина с 6% привитой ПМАК в воде (2) и в 0,2 M растворе NaCl (3), дисперсий каолина с 6% адсорбированной ПМАК в воде (4)

значениях α , когда плотность заряда полианиона велика, в результате электростатического отталкивания между цепями диссоциированной поликислоты, и также отрицательно заряженной поверхностью каолина, взаимодействие с подложкой ослабляется, и зависимость $pK_{3\phi}$ от α приближается к линейному виду.

Для исследования влияния дисперсионной среды на свойства привитых поликислот было также проведено потенциометрическое титрование некоторых дисперсий в 0,2 M растворе NaCl (рис. 1 и 2).

Выше было показано, что для водных дисперсий каолина с привитыми ПАК и ПМАК (4 и 6% соответственно) зависимость $pK_{3\phi}$ от α аппроксимируется линейным соотношением. При введении в дисперсионную среду индифферентного электролита диссоциирующие группы поликислот экранируются, и плотность заряда на полианионе снижается. Это приводит к уменьшению электростатического отталкивания между привитыми макромолекулами и поверхностью каолина. Действительно, $pK_{3\phi}$ дисперсий в 0,2 M растворе NaCl сначала слабо зависит от α и лишь при высокой плотности заряда полианиона, соответствующей $\alpha \sim 0,8$, начинает резко возрастать. Таким образом, в области средних значений α связь макромолекул с минеральной поверхностью достаточно прочна, и привитые поликислоты в 0,2 M растворе NaCl ведут себя аналогично адсорбированным в отсутствие индифферентного электролита. Зависимость $pK_{3\phi}$ от α раствора ПАК в 0,2 M растворе NaCl в отличие от ПАК, нанесенной на частицы каолина, аппроксимируется линейным соотношением во всем интервале значений α .

Изложенные результаты подтверждают предположение об определяющем влиянии подложки на свойства обволакивающих слоев поликислот. Адсорбирующее действие распространяется не только на ближайший к поверхности слой полимера, но и на более удаленные, и существенно зависит от способа нанесения полимерных покрытий, когда достигается различная подвижность полимерных цепочек.

Адсорбция поликислот из водных растворов, вероятнее всего, происходит на положительно заряженных гиббситовых слоях торцевой части кристаллов каолинита. Десорбирующиеся в процессе нейтрализации макромолекулы могут перемещаться на свободные участки поверхности или полимерные слои — на центры с максимальным взаимодействием с подложкой. Естественно, возможна также десорбция полимеров в водную фазу, однако в приведенных опытах равновесная концентрация ПАК и ПМАК в воде была незначительна.

Подвижность цепей привитых ПАК и ПМАК ограничена местом закрепления по химической связи и их адсорбционным взаимодействием с подложкой. Поэтому по мере образования полислоев привитых цепей подвижность последних возрастает. Перестройка структуры привитых слоев невозможна, что и обуславливает различие поведения адсорбированных и привитых поликислот в условиях потенциометрического титрования.

Предложенная схема согласуется с результатами исследования стабилизирующей способности привитых и адсорбированных ПАК и ПМАК [2]. Наличие «свободных» макромолекул, связанных с частицами каолина, при относительно высоких степенях прививки повышает роль энтропийного фактора стабилизации и способствует доступности полианионов для гидратации.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Vincent, Advances Colloid Interfase Sci., 4, 233, 1974.
2. В. А. Полушкин, А. И. Бондарев, В. В. Лапин, Б. Л. Цетлин, Коллоидн. ж., 38, 496, 1976.
3. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1954.
4. A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 7, 393, 1955.
5. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.

УДК 541.64 : 539.2

О БОЛЬШЕПЕРИОДНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*Туйчиев Ш., Султанов Н., Сармина В. И.,
Гинзбург Б. М.*

Среди кристаллизующихся полимеров в морфологическом и структурном плане слабоизученным является ПТФЭ. Особенно скучны сведения о характере структурных преобразований на надмолекулярном уровне, сопровождающих процесс деформации ПТФЭ, поскольку до настоящего времени не обнаружена его большепериодная структура.

Независимо от предыстории получения полимера и условий кристаллизации на малоугловых рентгенограммах ПТФЭ наблюдается только диффузное рассеяние, связанное с пористостью материала [1, 2]. Выявление большепериодной структуры в ПТФЭ дало бы возможность получить богатую информацию о тех или иных структурных изменениях, происходящих в надмолекулярной организации (НМО) полимера под влиянием внешних воздействий.

В работе [1] обсуждены причины отсутствия малоуглового рефлекса на рентгенограмме и выдвинуты предположения, суть которых сводится