

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

к следующему: 1) при кристаллизации ПТФЭ образуются «сверхбольшие периоды», которые дают рассеяние рентгеновых лучей в области первичного пучка, что затрудняет возможность их регистрации; 2) в фибриллярной структуре ПТФЭ довольно незначительна разница в плотностях чередующихся вдоль оси текстуры областей гетерофазных флуктуаций (кристаллических и аморфных).

Исходя из этих предположений, можно ожидать, что варьирование условий кристаллизации с применением внешних воздействий (температура-

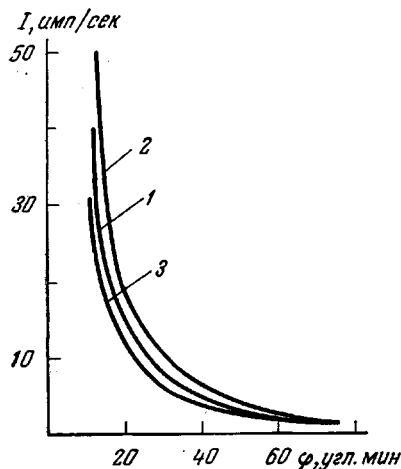


Рис. 1

Рис. 1. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния в меридиональном направлении для исходного образца ПТФЭ (1), облученного дозой 10 Mrad (2), и отожженного при 300° в течение 10 час. (3)

Рис. 2. Распределение интенсивности на дифрактограммах в больших (а) и малых углах (б) рассеяния: а — ПТФЭ (1) и ПТФЭ + ГФПП (2); б — неориентированный (1) и ориентированный ПТФЭ + ГФПП (2)

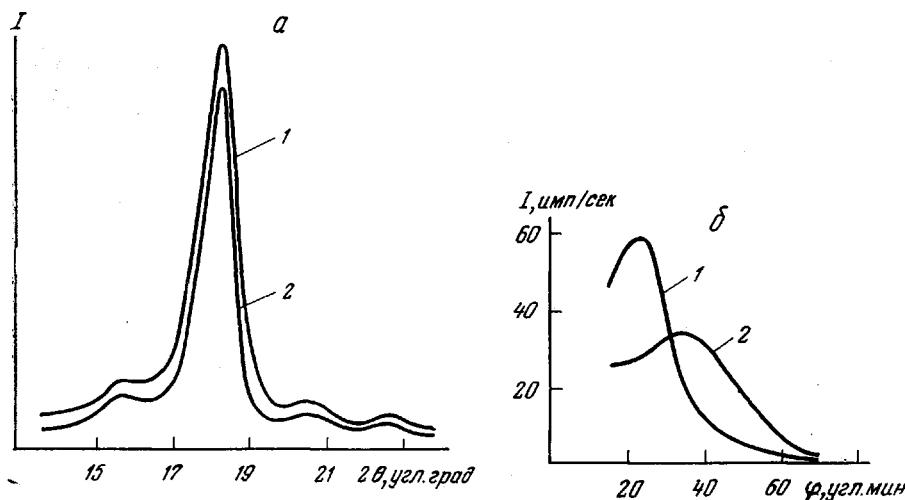


Рис. 2

туры, УФ- или γ -облучения и т. д.) может привести к выявлению большепериодной структуры ПТФЭ. Однако проведенные нами опыты не привели к положительным результатам (рис. 1).

Независимо от условий проведения опыта характер рассеяния рентгеновых лучей на малоугловых рентгенограммах не изменялся, при этом наблюдалось либо падение, либо увеличение интенсивности диффузного рассеяния.

Другим способом выявления гетерогенности в структуре является применение методов привитой полимеризации [3], когда в основную матри-

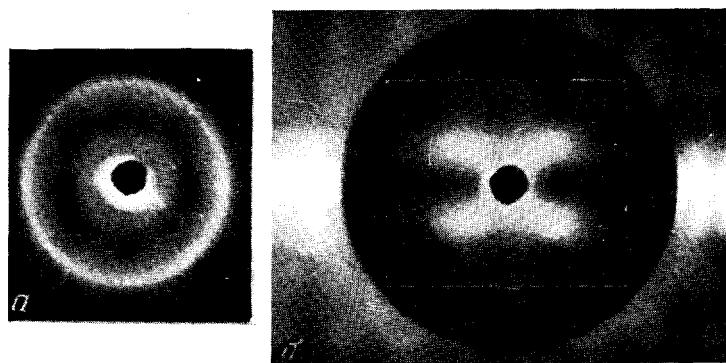


Рис. 3. Фоторентгенограммы в малых (*a*) и больших углах (*b*) для неориентированного (*a*) и ориентированного и отожженного при 180° (1 час) ПТФО + ГФИП (*b*)

ци ПТФЭ вводится некоторое количество другого химически связанного компонента. В этом случае при кристаллизации сополимера привитая часть определенным образом будет влиять на характер образования и число зародышей кристаллизации, что может способствовать, в конечном счете, выявлению гетерогенности. Для подтверждения сказанного нами были исследованы процессы кристаллизации промышленных пленок из ПТФЭ и сополимера ПТФЭ с 10%-ным содержанием гексафторпропилена (ПТФЭ + ГФПП). Пленки получали экструзией из расплава, толщина составляла 200 мкм.

Все рентгеновские исследования были проведены на установках КРМ-1 и УРС-50И со щелевой и точечной регистрацией с применением Си K_{α} -излучения, фильтрованного никелем.

Как видно из сравнения больщеугловых рентгенограмм образцов ПТФЭ и сополимера ПТФЭ + ГФПП (рис. 2, а), характер распределения интенсивности и положение рефлексов на рентгенограммах не изменяются. Это дает основание полагать, что в сополимере ПТФЭ + ГФПП молекулы ГФПП не входят в кристаллическую решетку ПТФЭ, а располагаются в аморфных (внутри- и межфибрillлярных) областях полимера.

На малоугловых фото- и ионизационных рентгенограммах неориентированного ПТФЭ + ГФПП наблюдается дискретный рефлекс колышевой формы с периодом $d=220 \text{ \AA}$ (рис. 2, б, кривая 1 и рис. 3, а). При ориентационной вытяжке ~300% и температуре растяжения 30° происходит трансформация колышевого малоуглового рефлекса в четырехточечную с периодом $d=150 \text{ \AA}$ (рис. 2, б, кривая 2 и рис. 3, б). С ростом температуры отжига от 50 до 220° происходит кристаллизация полимера и наблюдается увеличение интенсивности малоугловых и больщеугловых рефлексов, большого периода от 150 до 240 \AA , поперечных размеров кристаллитов от 60 до 90 \AA и поперечных размеров фибрill от 110 до 220 \AA .

Следует отметить, что характер структурных превращений в НМО пленок из ПТФЭ + ГФПП при одноосной деформации, судя по дифракционным картинам в больших и малых углах, оказался аналогичным с изменениями, наблюдавшимися в ПЭ при растяжении [4–6].

Таким образом, в случае сополимера ПТФЭ + ГФПП незначительная доля привитого компонента ГФПП приводит к выявлению большепериодной структуры самого ПТФЭ.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Я. Цванкин, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1970.
2. F. Knies, O. Kratky, Monatsh., 90, 506, 1959.
3. Р. Флорин, В кн. Фторполимеры, под ред. Л. Уолла, «Мир», 1975, гл. II, стр. 262.
4. С. Низомиддинов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 1996, 1968.
5. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963.
6. Д. Рашидов, Кандидатская диссертация, Душанбе, ТГУ им. В. И. Ленина, 1975.