

6. Анфиногенов В. А., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1723.
7. Ledwith A., North A. M., Whitelock E. Europ. Polymer J., 1968, v. 4, № 2, p. 133.
8. Gandini A., Plesh P. H. J. Chem. Soc. B, 1966, № 1, p. 7.
9. DeMola A. H., Ledwith A., Yanus J. E., Limburg W. W., Pearson N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 761.
10. Пожарский А. Ф. Химия гетероциклич. соед., 1977, № 6, с. 723.
11. Филимонов В. Д., Анфиногенов В. А., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 12, с. 2550.
12. Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 263.
13. Анфиногенов В. А., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1687.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22.XI.1981

УДК 541.64:536.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Каймин И. Ф., Озолина Г. А., Зезин А. Б.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) представляют собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов [4, 2]. В настоящее время достаточно подробно изучены реакции между полиэлектролитами в разбавленных водных растворах, а также свойства растворов ПЭК [2, 3]. В то же время свойства ПЭК в твердом состоянии и температурные характеристики ПЭК, которые в существенной мере определяются строением исходных полиэлектролитов, изучены сравнительно мало. Температурные переходы T_g полимеров являются следствием изменения подвижности структурных элементов [4]. Изучение этих переходов в ПЭК позволяет судить об их структуре и о свойствах, а также об изменении структуры и свойств ПЭК под действием различных факторов.

Цель работы — изучение температурных характеристик безводных

Температуры переходов полиэлектролитов

Полимер	$T_{\text{п}_1}$, К	$T_{\text{п}_2}$, К	$T_{\text{п}_3}$, К
Хитозан	250	328	378
Пектин	288	348	—
ПАК	253	363	—
ПМАК	233	—	—
ПЭИ	238	—	—
КМЦ	263–268	383–393	—

ПЭК и ПЭИ, пластифицированных водой, а также исследование влияния состава ПЭК, т. е. соотношения в них полиэлектролитов, на T_g полиэлектролитных комплексов. Объектами исследования в данной работе служили поликислоты: пектин, гепарин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поликарболовая (ПАК) и полиметакарболовая (ПМАК) кислоты, а также полимерные основания: хитозан и разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ).

ПЭК получали, смешивая 1%-ные водные растворы поликислот с соответствующими количествами растворов полиоснований той же концентрации. ПЭК высушивали при 378 К, и полученные пластины исследовали методами линейной дилатометрии, термомеханики и рентгеноструктурного анализа. Использованные методы и методики описаны в работах [5–7]. Содержание воды в образцах регулировали, выдерживая их в эксикаторах при комнатной температуре над насыщенными растворами солей, создающими определенную относительную влажность.

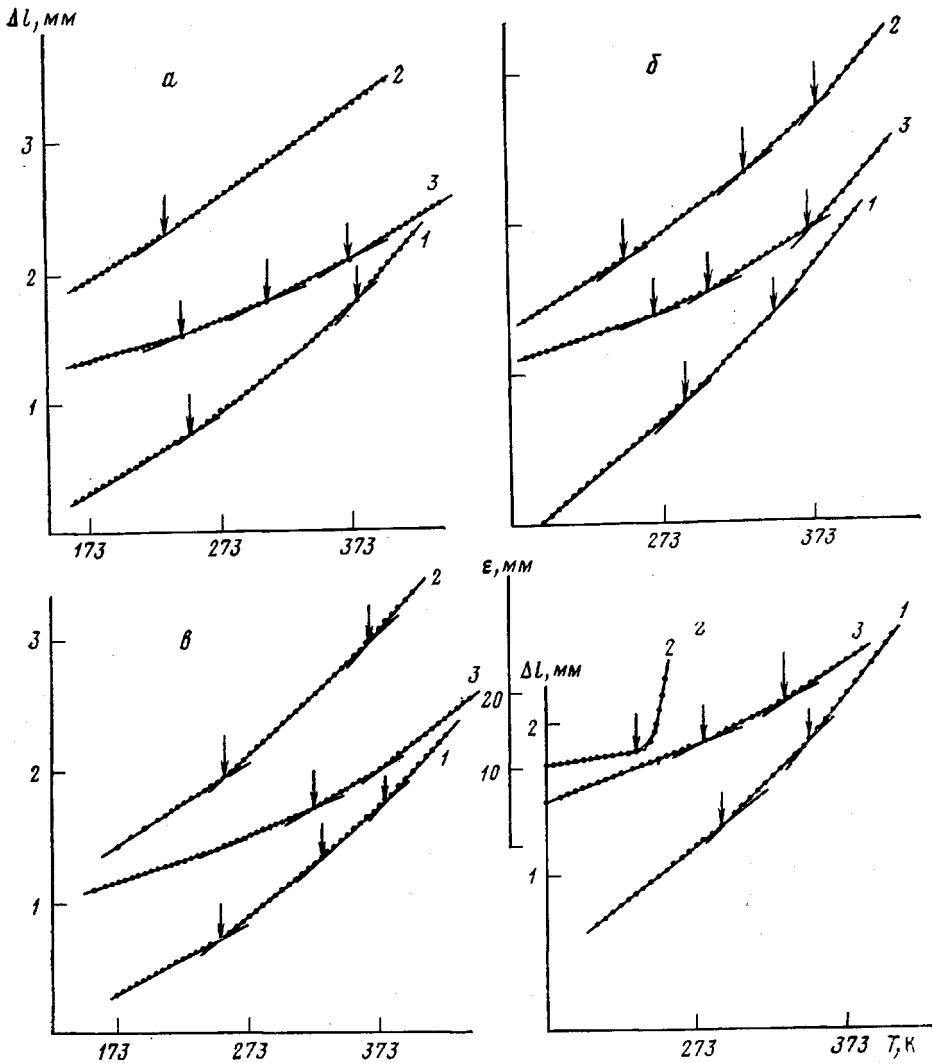


Рис. 1. Дилатометрические кривые хитозана (1), ПМАК (2), стехиометричного ПЭК хитозан – ПМАК (3) (а); пектина (1), хитозана (2) и стехиометричного ПЭК пектин – хитозан (3) (б); хитозана (1), ПАК (2) и стехиометричного ПЭК хитозан – ПАК (3) (в); пектина (1) и стехиометричного полизелектролитного комплекса ПЭИ – пектин (3), а также термомеханическая кривая ПЭИ (2) (г)

Как известно, полимеры в широком интервале температур (от температуры жидкого азота до температуры их разложения) имеют множество температурных переходов [6, 8]. Поскольку в результате фазовых и изофазовых переходов изменяется характер теплового расширения полимеров, температуры этих переходов отчетливо фиксируются на дилатометрических и термомеханических кривых.

Температуры переходов полизелектролитов, образующих полизелектролитные комплексы, приведены в таблице. Прежде чем рассматривать значения T_n для ПЭК, следует указать, что они имеют аморфную структуру и, следовательно, температурные переходы в таких ПЭК являются изофазовыми. Из дилатометрических кривых, приведенных на рис. 1, видно, что количество T_n в ПЭК соответствует количеству T_n компонента, имеющего максимальное число переходов. При этом положения T_n в ПЭК по шкале температур не совпадают с положением T_n отдельных компонентов,

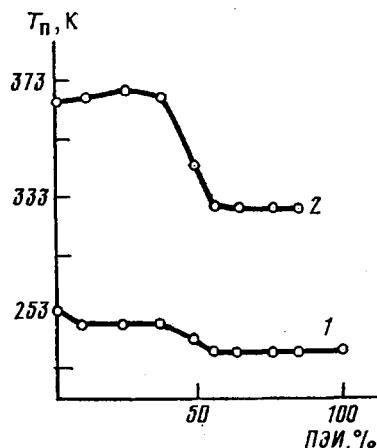


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температур T_{n_1} (1) и T_{n_2} (2) переходов полиэлектролитного комплекса ПЭИ – ПАК от содержания компонентов в ПЭК

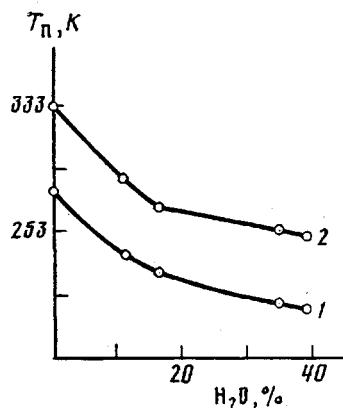


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые стехиометричного полиэлектролитного комплекса ПЭИ – пектин: сухого (1) и содержащего 11,1 (2); 16,6 (3); 35,5 (4) и 39,4% воды (5)

Рис. 4. Зависимость температур T_{n_1} (1) и T_{n_2} (2) переходов стехиометрического полиэлектролитного комплекса ПЭИ – пектин от содержания воды

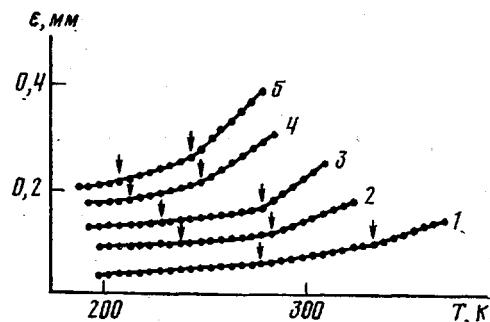


Рис. 3

образующих ПЭК. Это свидетельствует о том, что полиэлектролиты в изученных нами системах (стехиометричные ПЭК) не выделяются в отдельную фазу, но существуют в связанном друг с другом состоянии. Так, на рис. 1, а видно, что ПМАК имеет переход при 233 К, а хитозан при 250–328 и 378 К. В то же время переходы для соответствующего стехиометрического ПЭК обнаруживаются при 243, 308 и 373 К (переходы указаны стрелками). Таким образом, температура первого (низкотемпературного) перехода T_{n_1} лежит между соответствующими переходами компонентов (233 и 250 К), а T_{n_1} и T_{n_2} оказываются ниже соответствующих T_n хитозана. Аналогичные эффекты обнаружены и для ПЭК хитозан – пектин (рис. 1, б), хитозан – ПАК (рис. 1, в), ПЭИ – пектин (рис. 1, г), ПЭИ – ПАК и для других ПЭК.

Этими же методами установлены изменения T_n в зависимости от состава ПЭК. Полученная зависимость показана на рис. 2. Из рисунка видно, что если один из полиэлектролитов включен в ПЭК в избытке, то наблюдаемые температурные переходы ПЭК близки к температурным переходам этого избыточного полиэлектролита (T_n для ПАК – 253 К и 363 К; T_n для ПЭИ – 238 К). Это хорошо согласуется с представлениями о свойствах нестехиометрических ПЭК, изложенными в работе [9], из которой следует, что в твердом состоянии в смеси полиэлектролитов нестехиометрического состава сосуществуют стехиометрический ПЭК и свободный полиэлектролит, взятый в избытке.

Полученные нами данные о значениях T_n -стехиометрических ПЭК объясняются тем, что структура ПЭК неидеальна, т. е. в ПЭК наряду с областями, в которых звенья полиэлектролитов связаны друг с другом соле-

выми связями, имеются области, где такие связи отсутствуют из-за пространственных и других несоответствий между компонентами.

Солевые межмакромолекулярные связи, не способные к термической диссоциации, образуют последовательности пар связанных звеньев, имеющие лестничную структуру. В этих областях, как показано в работе [10], вплоть до температур разложения ПЭК не реализуется высокоэластичное состояние. В участках ПЭК, где не появляются солевые связи между макромолекулами (дефекты ПЭК — петли), по-видимому, происходит физическое совмещение полиэлектролитов. Такие участки образуют микрообласти, которые характеризуются определенными температурными переходами, занимающими промежуточное положение, или смещеными по отношению к переходам в исходных компонентах, как это наблюдается в случае совмещающихся полимеров.

Термохимическим методом исследовано влияние воды на величину T_g полиэлектролитных комплексов. Как следует из экспериментальных данных (рис. 3 и 4), значение T_g для системы ПЭК — вода занимает промежуточное положение между T_g в ПЭК и температурой стеклования воды. С увеличением концентрации воды происходит понижение всех значений T_g в ПЭК, так же как для других систем полимер — вода [6—8], что свидетельствует о гомогенности этих систем. Понижение T_g под влиянием воды указывает на связь T_g в ПЭК с подвижностью основной цепи. Эффект понижения значений T_g в ПЭК под влиянием H_2O , по-видимому, обусловлен гидратацией ионогенных групп, расположенных в дефектных областях ПЭК, сопровождающейся ослаблением межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bixler H. J., Michaels A. S. In: Encycl. of Polymer Science and Technology, 1969, v. 10, p. 765.
2. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
3. Платэ Н. А., Литманович О. В. В кн.: Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 233.
4. Зеленев Ю. В., Глазков В. И. Высокомол. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 16.
5. Кайминь И. Ф. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 62.
6. Кайминь И. Ф., Озолина Г. А., Плиско Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 151.
7. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Ткаченко Ф. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 249.
8. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолина Г. А. В кн.: Тез. докл. конф. по кристаллизации полисахаридов и их взаимодействие с водой. Рига: Зиннате, 1979, с. 17.
9. Иазумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гулляева Ж. Г., Касаукин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 692.
10. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
28.XI.1981

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Макаров В. Г., Перлин С. М., Антонов А. А.

Наличие пор ставит сорбционные и прочностные показатели стеклопластиков в зависимость от количества, вида и размеров имеющихся в материале дефектов. Экспонирование стеклопластиков в парах приводит к появлению полимолекулярных слоев на поверхности и стенках макро-дефектов и конденсации жидкости в субмикродефектах. Сорбция жидкости