

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+49):546.571

© 1991 г. Е. В. Полякова, А. А. Литманович, И. М. Паписов

О НЕРАВНОВЕСНОМ ХАРАКТЕРЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЗОЛЬ AgI — ПОЛИЭТИЛЕННИМИН — ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Представлены результаты исследования воздействия интерполимерного комплекса на выбранную в качестве модельной системы дисперсию — отрицательно заряженный золь AgI при введении интерполимерного комплекса как в предварительно сформировавшийся золь, так и в процессе его формирования. Показано, что при различном порядке введения полиэтиленимина, полиакриловой кислоты и их смеси в золь системы ведут себя по-разному. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о неравновесном характере процессов в системе золь — полиэтиленимин — полиакриловая кислота, а также о сопоставимых скоростях взаимодействия полиэтиленимина с отрицательно заряженными частицами золя и макромолекулами полиакриловой кислоты. Рост оптической плотности D обусловлен процессом флокуляции отрицательно заряженных частиц поликатионом — полиэтиленимином, уменьшение D — осаждением образовавшихся флокул.

Полимеры широко используют как связующие для различных дисперсных систем с целью получения композиционных материалов и как реагенты для стабилизации дисперсий либо их осаждения (флокуляции). Во многих случаях эффективность интерполимерных комплексов (ИПК) как связующих оказывается намного выше эффективности обычных полимеров, например при флокуляции дисперсий [1], стабилизации структуры почвы [2] и т. п. Процессы взаимодействия интерполимерных комплексов с частицами дисперсий в реальных условиях могут быть неравновесными, поэтому результаты использования этих комплексов для разнообразных практических целей могут в существенной степени зависеть от условий введения комплексов в дисперсные системы.

В настоящей работе изложены результаты исследования воздействия интерполимерного комплекса на выбранную в качестве модельной системы дисперсию (золь) AgI в воде при разных способах введения ИПК как в предварительно сформированный золь, так и в процессе его формирования.

На рис. 1 представлены зависимости изменения оптической плотности предварительно сформированного золя во времени после его смешения с полиэтиленимином (ПЭИ), полиакриловой кислотой (ПАК), а также смеси этих полимеров при разном порядке их введения в золь AgI (так как золь получали в избытке КІ, частицы золя заряжены отрицательно). Видно, что ПАК практически не влияет на оптическую плотность D золя. В присутствии ПЭИ D проходит через максимум. Понижение оптической плотности обусловлено осаждением флокул (что легко определяется визуально), поэтому ее нарастание на начальном участке

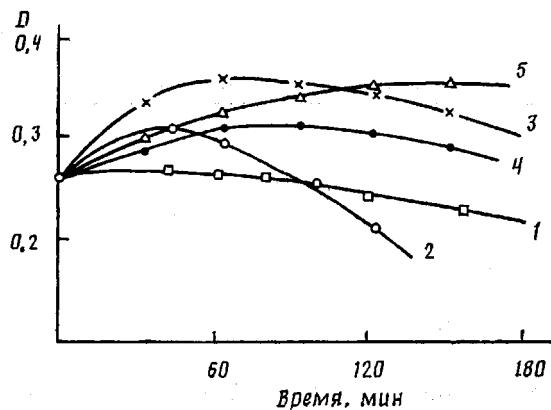


Рис. 1. Изменение оптической плотности предварительно сформированного золя AgI во времени при взаимодействии золя AgI с ПЭИ, ПАК и смесью ПЭИ+ПАК при различных последовательностях введения полимеров в золь AgI . Исходные концентрации: $[\text{AgNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{KI}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{ПЭИ}] = [\text{ПАК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л; 1 – золь+ПАК; 2 – золь+ПЭИ; 3 – золь+ПЭИ+ПАК; 4 – ПЭИ+ПАК+золь; 5 – золь+ПАК+ПЭИ

следует связать с процессом флокуляции отрицательно заряженных частиц золя поликатионом – ПЭИ. Зависимости, аналогичные кривой 2, наблюдали в интервале концентраций ПЭИ $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л; при концентрации ПЭИ $< 10^{-4}$ осново-моль/л оптическая плотность практически не менялась за время наблюдения.

Сопоставление кривых 2–5 показывает, что в зависимости от порядка введения ПЭИ и ПАК в золь системы ведут себя по-разному. Если в золь вводится ПЭИ, а затем ПАК либо предварительно сформированный из них комплекс, происходит флокуляция и осаждение образовавшихся флокул, причем в первом случае этот процесс идет заметно интенсивнее. Если же в золь сначала вводится ПАК, а затем ПЭИ, после небольшого увеличения величины оптической плотности остается практически постоянной, т. е. происходит стабилизация флокул. Эти результаты свидетельствуют о неравновесном характере процессов в системе золь – ПЭИ – ПАК, а также о сопоставимых скоростях взаимодействия ПЭИ с отрицательно заряженными частицами золя и макромолекулами ПАК.

«Преимущества», создаваемые для одной из реакций (предварительное взаимодействие ПЭИ с золем или ПАК), либо конкуренция частиц золя и макромолекул ПАК за связывание с ПЭИ находят отражение в структуре конечных продуктов и их свойствах, в данном случае – скорости флокуляции, либо стабилизации дисперсий.

Аналогичные результаты получены в случае, когда ПЭИ, ПАК или их смесь вводили на стадии формирования золя в результате реакции AgNO_3 с KI. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что золь в процессе формирования оказывается значительно более чувствительным к присутствию полимера, чем предварительно сформированный золь. Из рис. 2 видно, что ПЭИ при концентрации $< 10^{-4}$ осново-моль/л не влияет на оптическую плотность золя, если полимер введен после достижения максимального значения D этого золя (кривая 2). Однако, если ПЭИ вводится в раствор KI до его смешения с AgNO_3 (при той же результирующей его концентрации в смеси реагентов), оптическая плотность растет значительно быстрее и достигает более высокого значения (кривая 3). Введение такого же количества ПЭИ в смесь KI и AgNO_3 по ходу формирования золя также вызывает резкое увеличение скорости роста и ее предельного значения D (кривая 4). Следовательно, процесс

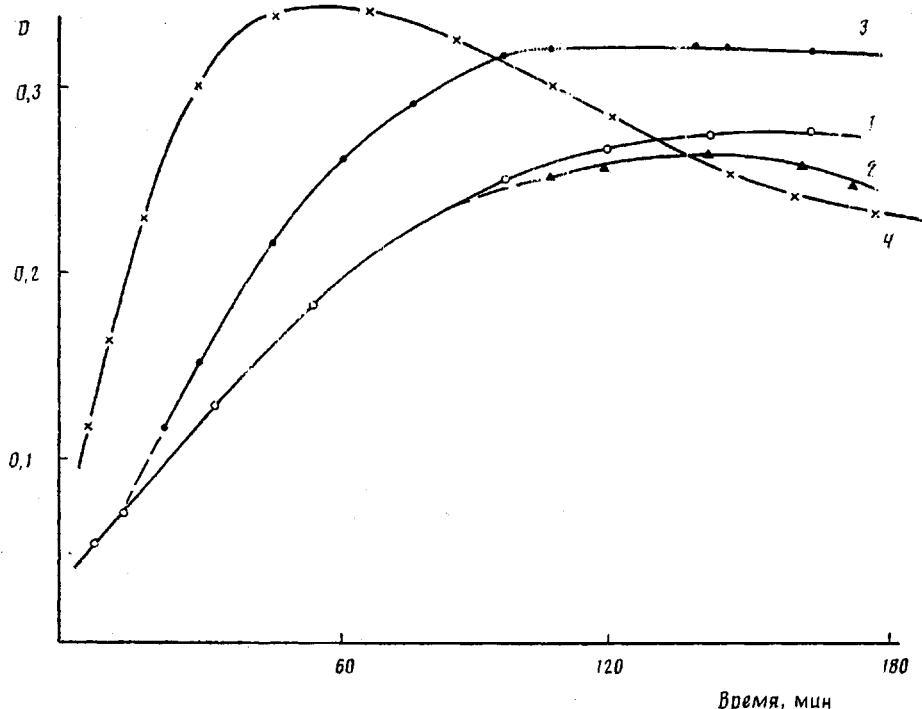


Рис. 2. Изменение оптической плотности золя AgI в процессе его формирования во времени при различном порядке введения ПЭИ. Исходные концентрации: $[\text{AgNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{KI}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{ПЭИ}] = 3 \cdot 10^{-5}$ осново-моль/л. 1 – без ПЭИ; 2–4 – ПЭИ добавлен к формирующемуся золю после смешения AgNO_3 с KI через 90 (2), 15 мин (3), перед смешением AgNO_3 с KI (4)

образования и роста зародышей AgI оказывается чувствительным к присутствию даже очень небольшого количества ПЭИ, неспособного вызвать заметное возмущение в дисперсии частиц, формирование которой практически закончилось. Этот факт представляет самостоятельный интерес, и результаты соответствующего исследования будут приведены в последующих публикациях.

Отрицательно заряженный монодисперсный золь AgI получали по методике [3]. Для этого к 100 мл раствора KI (0,05 моль/л) при перемешивании постепенно добавляли 0,5 мл раствора AgNO_3 (0,05 моль/л). Использовали AgNO_3 и KI квалификации ч.д.а. Растворы указанных солей готовили с использованием бидистиллированной воды и отфильтровывали через стеклянный фильтр 4. О готовности золя судили по постоянному значению D . Оптическую плотность определяли на спектрофотометре M-40 («Karl Zeiss») при длине волны 546 нм. pH золя AgI 6,5–6,7. Потенциометрические измерения проводили на pH-метре-потенциометре MV-88 со стеклянным (измерение) и хлорсеребряным (сравнение) электродами. При кинетических исследованиях использовали ПЭИ с $M_w = 2 \cdot 10^4$ производства фирмы «Polymun» (ФРГ) и ПАК, полученную радикальной полимеризацией в воде по методике [4] с $M_n = 1 \cdot 10^6$, определенной высокозиметрически в 2 н. водном растворе NaOH по формуле $[\eta] = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.54}$ [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузькин С. Д., Небера В. Н. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. М., 1963. С. 244.
2. Давыденко Т. И. // Тр. ГИГХС «Экологические проблемы горного производства». М., 1985. Вып. 66. С. 70.

3. Соломенцева И. М. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР, 1972. С. 185.
 4. Антипина А. Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1971.
 5. Ruety C. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1962. V. 83. P. 386.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
23.01.91

УДК 541.64:539.2

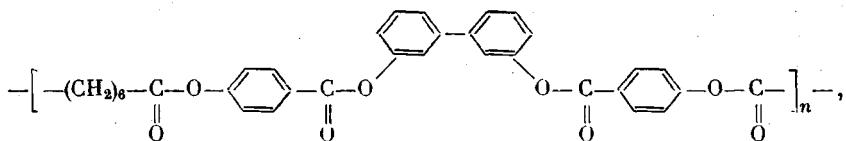
© 1991 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,
А. В. Сидорович, А. В. Теньковцев, А. Ю. Билибин

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА С КОНФОРМАЦИОННО ГИБКИМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Проведено исследование термотропного поли-3,3'-бифенилен-фубероил-бис-4-оксибензоата, содержащего конформационно гибкие мезогенные группы и гексаметиленовые развязки в основной цепи. Введение в мезогенную группу двух фениленовых колец в мета-положении, обеспечивающих ей определенную степень гибкости, существенно понижает температуру перехода в ЖК-состояние и сужает область существования ЖК-фазы нематического типа. Сопоставление экспериментальных и расчетных размеров проекций повторяющихся участков цепей на ось макромолекулы приводит к заключению об образовании макромолекулами спиральной конформации в кристаллическом состоянии.

В последние годы широкое развитие получили исследования термотропных ЖК-полимеров с жесткими мезогенными группами, разделенными гибкими развязками в основной цепи. Однако несомненный интерес представляет исследование ЖК-состояния, образуемого полимерами, у которых мезогенные группы имеют определенную степень гибкости [1, 2].

В настоящей работе изучали поли-3,3'-бифенилен-фубероил-бис-4-оксибензоат (ПБФО)



являющийся одним из серии полимеров, синтезированных методом высокотемпературной поликонденсации алкалоил-бис-4-оксибензоилхлоридов с 3,3'-диоксибифенилом в среде дифенилоксида и описанных ранее в работе [3]. Характеристическая вязкость полимера, измеренная в хлороформе, равна 0,74 дL/g, $M=5 \cdot 10^4$.

Исследование проводили рентгенографическим методом с использованием высоковольтного источника питания ВИП-2-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK-3 с электропечью для плавления образцов. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром. Температуры перехода в ЖК-состояние ($T_{\text{жк}}=160^\circ$) и изотропное ($T_{\text{и}}=170^\circ$) определяли с помощью малогабаритного нагревательного столика типа «Боэтиус».

В исходном непосредственно после поликонденсации состоянии образец ПБФО образует сильно дефектную кристаллическую структуру. После отжига в течение 1 ч при 80° образуется четко выраженная кристал-