

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Микосянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. Н., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
2. Голова Л. К., Рудинская Г. Я., Купцов С. А., Васильева Н. В., Калашник А. Т., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 805.
3. Гагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968. 536 с.
4. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Ильина М. Н., Дубовик И. И., Провоторова Н. П., Доброда Н. Б., Смуррова Е. В. // Acta Polymérica. 1986. В. 37. № 4. С. 203.
5. Гагер А. А. // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 4. С. 481.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»,  
Мытищи

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмейнова  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
23.01.92

УДК 541.64:547.4'128

© 1992 г. Ю. Р. Колесник, А. В. Голощапов, И. В. Коваль

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ-N,N'-1,3-бис-(МЕТИЛЕН) ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСИ-4,4'-ДИПИРИДИЛИЙДИХЛОРИДА С АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Потенциометрическим и турбидиметрическим титрованием с одновременным измерением вязкости изучено полиэлектролитное взаимодействие поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридиллийдихлорида с натриевыми солями олеиновой и энантовой кислот в водных растворах. Установлено, что в системах образуются малоустойчивые полиэлектролитные комплексы, разрушающиеся при повышении ионной силы растворов. Существенный вклад в их стабильность вносит гидрофобное взаимодействие липофильных участков молекул.

Интерес к изучению структуры и свойств полиэлектролитных комплексов с ионогенными ПАВ обусловлен их практической ценностью. В частности, они известны в качестве композиционных материалов [1] и эффективных средств очистки промышленных стоков [2].

В работах [3, 4] рассмотрены закономерности межмолекулярного взаимодействия карбофункциональных производных поливинилпиридина с эмульгаторами синтетических латексов — анионными ПАВ, отмечена возможность существования «сверхэквивалентных» комплексов, вероятно, за счет агрегации мицелярных частиц с гидрофобными фрагментами макромолекул. В связи с этим представляло интерес исследовать в качестве модели водорастворимый органосилоксановый ионен, содержащий тетраметилдисилоксановые гидрофобные блоки в основной цепи, в реакции с анионными ПАВ. Следует учесть, что в литературе практически отсутствуют сведения о реакциях кремнийорганических полиэлектролитов с ПАВ.

Нами изучена реакция поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридиллийдихлорида (I) с натриевыми солями олеиновой

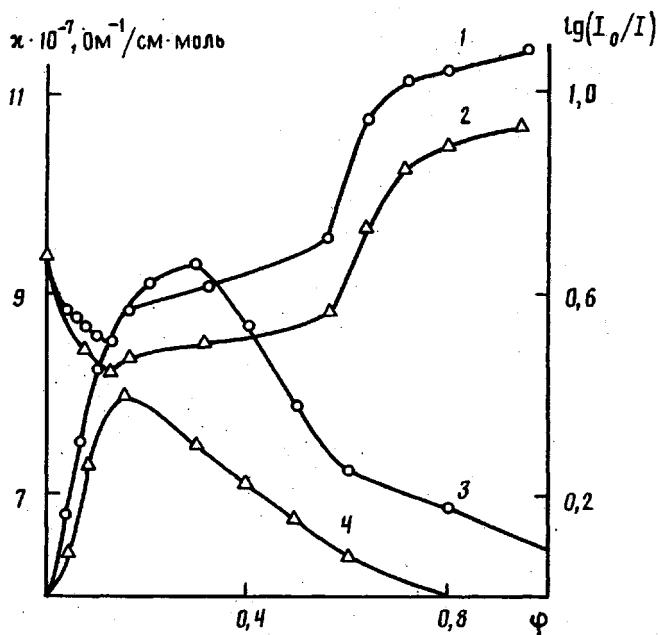


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (1, 2) и оптической плотности (3, 4), соответствующие титрованию кремнийорганического ионена натриевыми солями энантовой (1, 4) и олеиновой кислот (2, 3)

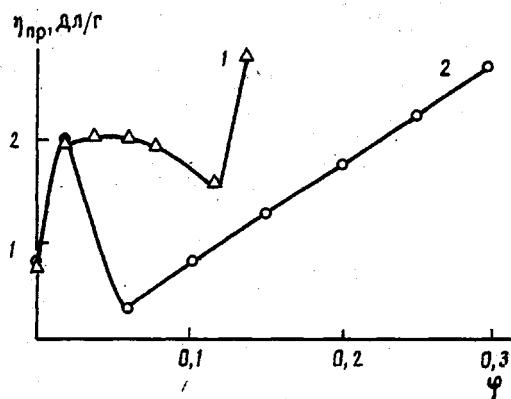
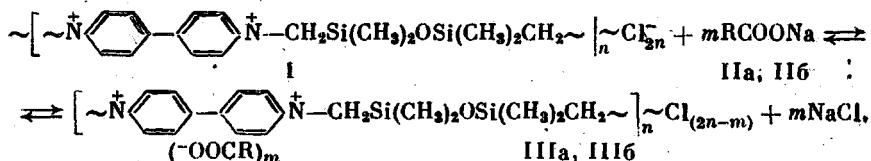


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости полиэлектролитного комплекса кремнийорганического ионена с натриевыми солями энантовой (1) и олеиновой кислот (2)

(IIa) и энантовой (IIb) кислот



где  $n=18$ ;  $R=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  (IIa),  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  (IIb).

Контроль за ходом взаимодействия осуществляли по изменению электропроводности, оптической плотности и приведенной вязкости системы в процессе титрования кремнийорганического полиэлектролита раствором ПАВ.

При титровании кремнийорганического ионена натриевыми солями олеиновой и энантовой кислот, в интервале соотношений компонентов  $\Phi$  [IIа, IIб] : [I] = 0–0,13, наблюдается максимальное уменьшение электропроводности с монотонным возрастанием оптической плотности (рис. 1). Это является следствием наличия межмолекулярных ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий участков ПАВ и полимерной цепи, приводящих к ее деформации и уменьшению внутримолекулярной подвижности полимера и диссоциации анионного ПАВ, что не противоречит данным работы [5]. Дальнейшее прибавление ПАВ вызывает увеличение электропроводности и рост оптической плотности до  $\Phi=0,3$  (IIIа) и 0,16 (IIIб), при котором в системе происходит, очевидно, образование коагуляционных структур в виде полизлектролитных комплексов (ПЭК) с одновременным выделением хлористого натрия. При достижении  $\Phi=0,3$  (IIIа) и 0,16 (IIIб) происходит осветление раствора (рис. 1), продолжающееся при дальнейшем введении ПАВ. Это, по-видимому, вызвано разрушением ПЭК, обусловленным заметным повышением ионной силы раствора. Наблюдаемая картина согласуется с мнением авторов работы [3] о разрушении ПЭК под действием низкомолекулярных электролитов.

Одновременно методом капиллярной вискозиметрии установлено, что межмолекулярное взаимодействие ионена с анионными ПАВ сопровождается понижением приведенной вязкости (рис. 2) в интервале соотношений компонентов [IIа] : [I] = 0,02–0,06 и [IIб] : [I] = 0,05–0,13, что может свидетельствовать в пользу компактизации агрегатов за счет ван-дер-ваальсовых сил и гидрофобного взаимодействия.

В пределах  $\Phi=0,06–0,30$  (IIIа) и 0,13–0,16 (IIIб) протекание ионного обмена приводит к увеличению молекулярной массы полимерной матрицы. Это отражает рост приведенной вязкости ПЭК (рис. 2), определяемой величиной алифатической части ПАВ.

Таким образом, из полученных результатов следует, что взаимодействие поли-*N,N'*-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридилийдихлорида с натриевыми солями олеиновой и энантовой кислот в водных растворах способствует формированию малоустойчивых ПЭК. На первой стадии взаимодействия аддукты образуются за счет ван-дер-ваальсовых сил и гидрофобного кооперирования углеводородных участков ПАВ и тетраметилсilyльных блоков полимера. При  $\Phi>0,1$  существенный вклад в связывание вносит обменное ионное взаимодействие. Судя по величине оптической плотности растворов ПЭК, следует заключить, что комплексы с натриевой солью олеиновой кислоты более стабильны. Это позволяет предположить существенный вклад в их устойчивость гидрофобного взаимодействия липофильных участков молекул.

Изменение оптической плотности контролировали на приборе МФМ-69, электропроводность растворов измеряли с помощью моста Р-38 с платиновыми электродами в стеклянной ячейке объемом 100 мл (постоянная прибора по KCl  $\kappa=4,321 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>/см·моль). Исследование вязкости растворов проводили на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм, после установления температурного равновесия. Во всех экспериментах применяли водные растворы концентрации 0,005 осново-моль/л.

Кремнийорганический ионен I синтезировали по методике [6],  $M_n=7,0 \cdot 10^3$ ,  $n=18$ . Соединения IIа и IIб получали из NaOH и соответствующих кислот в среде изопропанола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж, 1980. 235 с.
- Абдуллаев А. Я., Мамед-заде С. Т., Наумова Н. Н. А. с. 1346586 СССР // Б. И. 1987. № 39. С. 112.

3. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 280.
4. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 665.
5. Копейкин В. В., Афанаскина Н. А., Фазиль Г. А., Сантарян Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 370.
6. Колесник Ю. Р., Тесленко В. В., Греков А. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 756.

Днепропетровский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
01.02.92

УДК 541.64 : 539.2

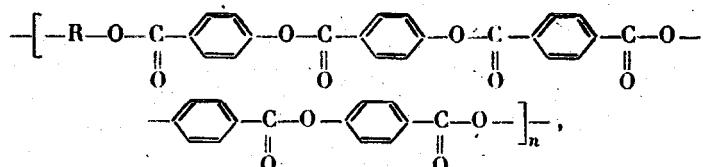
© 1992 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,  
С. В. Лукасов, А. Д. Савенков, А. В. Сидорович,  
Г. С. Смирнова, С. С. Скороходов

**МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ  
ПОЛИ(ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОИЛ-бис-4'-  
ОКСИБЕНЗОАТОВ) С ГИБКИМИ РАЗВЯЗКАМИ  
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

При исследовании мезоморфных свойств термотропных полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с гибкими ди-, триоксистиленовыми и силоксанометиленовыми развязками. Установлено образование ими при плавлении упорядоченной смектической фазы, которая у полимеров с ди- и триоксистиленовыми мостиками при дальнейшем нагревании переходит в нематическую fazу, в то время как у полимера с силоксановой развязкой – сразу в изотропную.

В работе [1] проведено исследование ЖК-структуры полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с протяженными оксиэтиленовыми гибкими развязками. Была установлена зависимость типа ЖК-структуры от размеров гибких развязок и температуры расплавов. Представляет интерес изучить мезоморфные свойства такого вида полимеров с более короткими гибкими развязками, как линейными, так и «нагруженными».

Были исследованы полимеры



где

$R = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  – (I),  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  – (II),

