

УДК 541.64:539

О ВЗАЙМОДЕЙСТВИИ ОЛИГОЭФИРГЛИКОЛЕЙ С ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

А. Д. Нуфури, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко

Изучено взаимодействие полиоксипропиленгликолей и полиокситетраметиленгликолей различных молекулярных весов с $MgCl_2 \cdot H_2O$ в расплавах и растворах. Темпера смачивания в растворах изменяется линейно с концентрацией OH-групп, а в расплавах имеет экстремальный характер. Приведенные в статье результаты показывают, что взаимодействие молекул олигоэфиргликолей с твердой поверхностью определяется структурными особенностями растворов и расплавов олигомеров.

Протекание химических реакций на границе раздела с твердой поверхностью является самостоятельной областью исследования, так как процессы, происходящие на границе раздела и в поле действия поверхности, очень специфичны. Определенный интерес представляет изучение реакции формирования полиуретанов в присутствии твердой поверхности различной природы, так как реакционноспособные группы (NCO и OH), участвующие в химическом процессе, по-видимому, способны и к взаимодействию с твердой поверхностью. В зависимости от природы поверхности эти взаимодействия могут иметь различный характер: от слабых адсорбционных до химических связей. Ранее была исследована кинетика взаимодействия различных гликолей с 4,4-дифенилметандиизоцианатом в присутствии хлористого магния [1]. Для того, чтобы выяснить особенности этого сложного процесса, мы поставили работу, в которой проведено исследование взаимодействия полиоксипропиленгликолей (ППГ) и полиокситетраметиленгликолей (ПТМГ) с твердой поверхностью хлористого магния. Настоящее сообщение посвящено результатам этого исследования.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны ППГ с M_n 500 (ППГ-500), 924 (ППГ-1000), 1950 (ППГ-2000) и ПТМГ с M_n 625 (ПТМГ-600), 1030 (ПТМГ-1000), 1500 (ПТМГ-1500), 1976 (ПТМГ-2000) и 3715 (ПТМГ-4000), рассчитанными по концевым группам. Образцы олигоэфиргликолей сушили в вакууме 0,5 torr в течение 4 час. при 80° и интенсивном перемешивании; влага по Фишеру – 0,03%.

Исследование взаимодействия указанных олигоглифиров с наполнителем ($MgCl_2 \cdot H_2O$) путем измерения теплот смачивания проводили на калориметре, описанном в [2]. Моногидрат хлорида магния получали осушкой $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при 150° в течение 4 час. в вакууме 0,5 torr. В высушенному таким образом порошке хлористого магния, содержалось 80% $MgCl_2$, 15% H_2O и 5% MgO .

Теплоты смачивания измеряли при смешении $MgCl_2 \cdot H_2O$ с растворами олигомеров различной концентрации (от разбавленных растворов до расплавов олигомеров). Выделившуюся при смачивании теплоту относили к 1 г наполнителя.

Измерения характеристической вязкости проводили на вискозиметре Уббелоде. Время истечения растворителя (хлорбензола) составляло 93,7 сек. (25°). Характеристическую вязкость измеряли при 25 и 60°. Значения $[\eta]$ и k' рассчитывали методом Хеллера [3] путем построения зависимости

$$\frac{1}{2} (c/\eta_{уд} + c/\ln \eta_{отн}) = 1/[\eta] - (k' - 0,25) c,$$

где c – концентрация олигомера, k' – параметр Хаггинаса.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, характер изменения интегральной теплоты смачивания q_u с концентрацией различен для исследованных олигомеров. Так, если в случае ПТМГ можно выделить три участка изменения q_u (первый участок в диапазоне концентраций 0—35, второй — 35—65 и третий — 65—100 %), то для ППГ — два прямолинейных участка с изломом в точке, соответствующей 50 %-ной концентрации. Обращает на себя внимание также тот факт, что если при смачивании растворами теплоты больше для ППГ, то при смачивании расплавами q_u для обоих олигомеров примерно равны. Возрастание величины q_u по мере увеличения концентрации раствора, очевидно, связано с тем, что степень заполнения поверхности наполнителя возрастает по отношению к олигомеру и падает по отношению

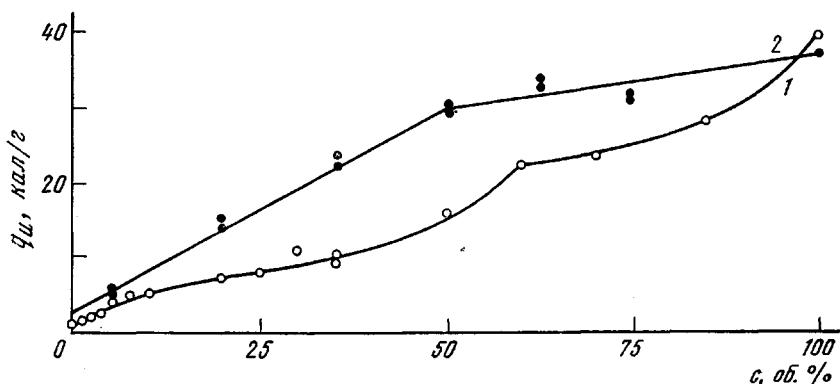


Рис. 1. Зависимость теплоты смачивания $MgCl_2 \cdot H_2O$ при 60° от его концентрации с для ПТМГ-1000 (1) и ППГ-1000 (2)

к хлорбензолу. Однако неясно, с чем связаны столь резкие отличия в изменении q_u для исследованных олигомеров. Термоплота смачивания, выделяющаяся в результате взаимодействия активного центра наполнителя с молекулами олигомера или ассоциатами молекул, может зависеть от размеров молекулярных клубков и концентрации функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с поверхностью наполнителя. Вместе с тем, теплота взаимодействия может быть связана со способностью молекулы приспособливаться к поверхности наполнителя, т. е. с гибкостью молекулярных цепей, а также с конформацией молекул, поскольку возможность взаимодействия функциональных групп с твердой поверхностью определяется тем, находятся они на поверхности клубка или же в объеме. Остановимся более детально на возможных причинах, которые могут вызвать различия в изменениях q_u с концентрацией исследованных олигомеров.

Для оценки молекулярных размеров олигомеров в растворах и их гибкости были измерены $[\eta]$. По кривым зависимости $\lg [\eta] - \lg M_n$ (рис. 2) были определены коэффициенты в уравнении Куна — Марка — Хаувинка. Для ПТМГ в диапазоне молекулярных весов 600—3700 $[\eta] = 11,6 \cdot 10^{-2} \cdot M_n^{0,6}$ (мл/г) (1); для ППГ в диапазоне весов 500—3000 $[\eta] = 12,8 \cdot 10^{-2} \cdot M_n^{0,5}$ (мл/г) (2).

Равновесная (термодинамическая) гибкость макромолекул может быть охарактеризована величиной $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — статистические размеры невозмущенного клубка в θ -растворителе [6]. Величину $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ определяли графическим методом, предложенным Штокмайером и Фиксманом [4], исходя из уравнения

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \cdot M^{1/2} + 0,51 \Phi BM, \quad (3)$$

где B — параметр взаимодействия. Соотношение (3) позволяет определить $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ и B по начальной ординате и наклону прямой зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 3). Если принять $\Phi=2,6 \cdot 10^{-23}$ [7] ($[\eta]$, мл/г), то находим, что величина $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ в хлорбензоле для ППГ и ПТМГ равна 0,68*. Что касается параметра B , то видно, что в случае ППГ он близок к нулю, а для ПТМГ равен $1,7 \cdot 10^{-28}$ (при 25°) и $1,3 \cdot 10^{-28}$ (при 60°). Из представленных результатов видно, что термодинамическая гибкость исследованных олигомеров равна и не является причиной обнаруженных различий. Отметим также, что если в случае ПТМГ $[\eta]$ падает с температурой, то для ППГ она остается неизменной. Из величин $[\eta]$, приведенных в табл. 1, видно, что в хлорбензоле вычисленные размеры молекул у ПТМГ больше, чем у ППГ. В то время величина q_u выше в случае растворов ППГ. На основании этого можно предположить, что теплота смачивания определяется размером и формой молекулы, адсорбирующейся на

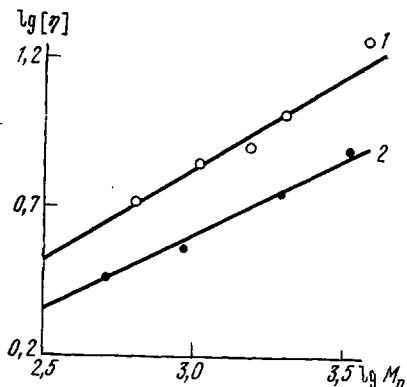


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta] - \lg M_n$ для растворов ПТМГ (1) и ППГ (2) в хлорбензоле при 25°

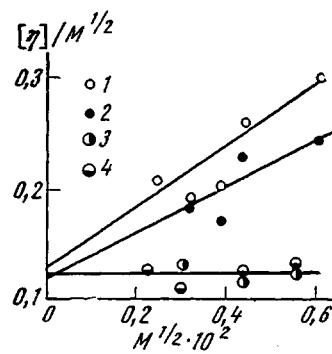


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$ для растворов ПТМГ (1, 2) и ППГ (3, 4) при 25° (1, 4) и 60° (2, 3)

поверхности наполнителя: с увеличением размеров теплота смачивания должна уменьшаться. Для проверки этого предположения были измерены характеристические вязкости растворов олигомеров в бинарных растворителях и теплоты смачивания наполнителя этими растворами (рис. 4). В качестве бинарных растворителей были выбраны смеси хлорбензола и декана различного состава. Как видно из рис. 4, а, $[\eta]$ падает с увеличением объемной доли декана. Исходя из выдвинутого предположения, можно было бы ожидать, что величина q_u будет при этом возрастать.

Таблица 1

Значения $[\eta]$ и k' исследованных олигомеров

M_n	ПТМГ				M_n	ППГ				
	25°		60°			25°		60°		
	$[\eta]$	k'	$[\eta]$	k'		$[\eta]$	k'	$[\eta]$	k'	
620	5,25	0,25	—	—	500	2,87	0,38	—	—	
1030	7,0	0,46	6,14	0,36	920	3,65	0,46	4,03	0	
1500	7,87	0,46	6,76	0,37	—	—	—	—	—	
1970	11,6	0,48	10,2	0,34	1950	5,7	0,36	5,3	0,25	
3700	18,4	0,19	15,0	0,25	3720	7,87	0,4	7,6	0,14	

* Величина $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ возможно несколько занижена, поскольку она определена по M_n .

Однако, как следует из рис. 4, б, теплота смачивания также падает, уменьшаясь в два раза. В то же время, в случае ПТМГ при изменении $[\eta]$ от 6,14 до 5,7 q_u остается неизменной. Таким образом, можно отметить отсутствие корреляции между теплотой смачивания и величиной размера молекулы, определенной из характеристической вязкости. Уместно вспомнить, что отсутствие такой корреляции было отмечено при исследовании адсорбции полимеров [5]. Результаты, приведенные выше, согласуются с данными [5], где отмечено, что при введении в раствор осадителя, когда происходит сворачивание молекул, резко понижается их адсорбируемость.

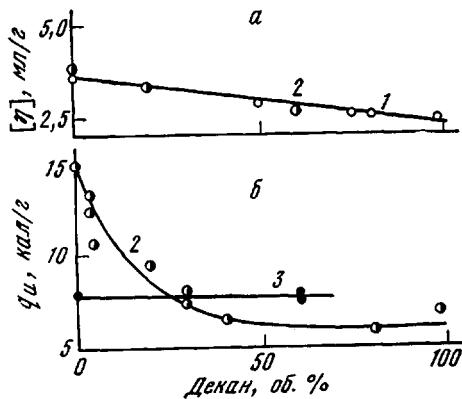


Рис. 4

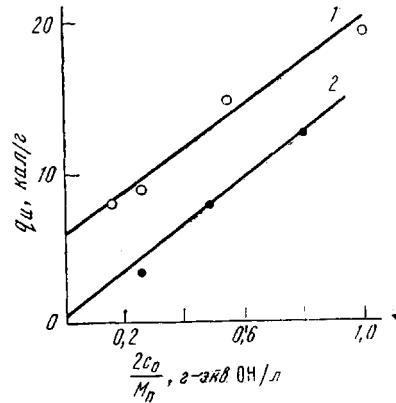


Рис. 5

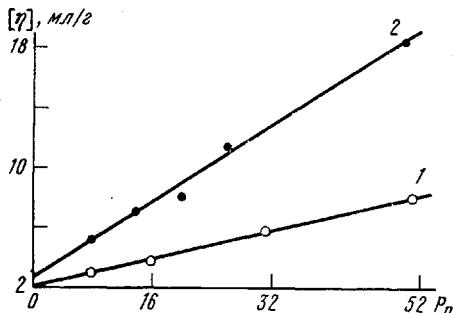


Рис. 6

Большие значения величин теплот смачивания указывают на то, что теплота выделяется в результате специфического взаимодействия OH-групп и эфирных атомов кислорода с поверхностью хлорида магния. При этом теплоты смачивания растворами ППГ и ПТМГ с равными M_n отличаются между собой, как следует из рис. 5.

В общем виде теплоту смачивания можно представить следующим образом:

$$q_u = q_r + q_{\text{эк}} + q_m, \quad (4)$$

где $q_{\text{эк}}$ и q_m — интегральные теплоты смачивания, выделяющиеся в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя OH-групп, атомов эфирного кислорода и метиленовых групп олигомеров. Поскольку величина q_m составляет всего 0,2–0,3 кал/г, ею можно пренебречь. Тогда

$$q_u \approx q_r + q_{\text{эк}} \quad (5)$$

Так как измеряемая величина q_u является результатом взаимодействия n молей олигомера с 1 г наполнителя, то q_r и $q_{\text{эк}}$ могут быть представлены следующими выражениями:

$$q_r = 2nq_{\text{ОН}}, \quad (6)$$

$$q_{\text{эк}} = nP_n q_{-\text{O}-}, \quad (7)$$

где $q_{\text{ОН}}$ и $q_{-\text{O}-}$ — теплоты взаимодействия с поверхностью 1 г-экв. OH-групп и эфир-

ного кислорода соответственно, P_n – среднечисленная степень полимеризации и n – число молей олигомера, адсорбированных 1 г наполнителя, которое можно выразить как

$$n = \frac{V}{g} \cdot \frac{(c_0 - c)}{M} = \frac{V}{g} \cdot \frac{\alpha c_0}{M}, \quad (8)$$

где α – доля адсорбированных молекул, c_0 и c – концентрации олигомеров до и после адсорбции, g/l ; V – объем раствора, g – количество наполнителя, g . Тогда

$$q_{\Gamma} = 2 \frac{c_0}{M} \cdot \frac{\alpha V}{g} q_{\text{ОН}} \quad (6a)$$

$$q_{\text{ЭК}} = \frac{c_0 P_n}{M} \cdot \frac{\alpha V}{g} q_{-\text{О-}} \quad (7a)$$

Обозначим величины $c_0 P_n / M$ и $\alpha \cdot V/g$ через k_1 и k_2 . Тогда,

$$q_u = k_2 q_{\text{ОН}} \cdot 2 \frac{c_0}{M} + k_1 k_2 q_{-\text{О-}} \quad (9)$$

Как видно, это уравнение прямой в координатах $q_u - 2 \frac{c_0}{M}$. На основании этого уравнения графически могут быть найдены величины $q_{\text{ОН}}$ и $q_{-\text{О-}}$, поскольку константы k_1 и k_2 легко определимы. Экспериментальные результаты, представленные в этих координатах на рис. 5, подтверждают высказанные предположения. Как следует из рис. 6, член в уравнении (9), ответственный за взаимодействие эфирных кислородов с поверхностью, в случае ПТМГ равен нулю.

Таким образом, может быть сделан вывод о том, что во взаимодействии ППГ с поверхностью хлорида магния участвуют как ОН-группы, так и эфирный кислород, в то время как для ПТМГ только первые. Отметим также, что различие в теплотах смачивания ППГ и ПТМГ $\Delta q \approx 5,6 \text{ кал/г}$. Измерение теплоты смачивания хлорида магния раствором ППГ, заблокированного триметилхлорсиланом (TMХС), убеждает нас в правильности сделанного вывода.

Реакцию ППГ с TMХС проводили в среде последнего при 52°. Непрореагировавший TMХС отгоняли в вакууме 0,1 тор при 80°. Результаты анализа продукта реакции показали, что реакция прошла на 82% (по ОН-группам). Величина теплоты смачивания раствора (25 г/дл), модифицированного таким образом ППГ с $M_n = 924$, оказалась равной 7 кал/г. Если вычесть отсюда теплоту взаимодействия 18% оставшихся ОН-групп, величина которой равна ~1,4 кал/г, то получим значение теплоты взаимодействия атомов эфирного кислорода с поверхностью, равное ~5,6 кал/г.

Очевидно, обнаруженные отличия при взаимодействии с твердой поверхностью связаны с различными конформациями цепей олигомеров.

Поэтому стерические условия в одном случае (ППГ) благоприятны для взаимодействия атомов эфирного кислорода с твердой поверхностью и неблагоприятны в другом (ПТМГ). Как видно из рис. 3, характеристические вязкости олигомеров мало изменяются при изменении температуры, из чего может следовать, что конформация цепей не претерпевает существенных изменений. Интересно, что и теплоты смачивания растворами также не изменяются в этом интервале температур. Например, для ППГ-1000 $q_{60^\circ} = 15$ и $q_{25^\circ} = 13$ кал/г, а для ПТМГ для той и другой температуры – 8 кал/г. Можно предположить, что именно с конформационными изменениями макромолекул связан характер зависимости теплоты смачивания от концентрации раствора (рис. 1). При смачивании же расплавами теплота существенно зависит от температуры, а ее зависимость от концентрации функциональных групп (обратной величины молекулярного веса) носит сложный характер. Например, величина теплоты смачивания NH_4Cl расплавом ППГ-1000 при 25° равна ~1, а при 80° ~7 кал/г. При смачивании $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ расплавом этого же олигомера $q_{25^\circ} = 27$ и $q_{60^\circ} = 38$ кал/г. Из этих данных может следовать, что с понижением температуры взаимодействия олигомер – олигомер преобладают. Однако, чем выше средство поверхности к субстрату, т. е. чем больше энергия взаимодействия олигомер – твердая поверхность, тем меньше

Таблица 2

Теплоты смачивания $MgCl_2 \cdot H_2O$ расплавами олигомеров при 60°

M_n	ПТМГ		M_n	ППГ	
	c_{OH} , г/100 г	$q(\pm 0,5)$, кал/г		c_{OH} , г/100 г	$q(\pm 0,5)$, кал/г
620	5,44	28,5	500	6,79	36,2
1030	3,3	41	920	3,68	38
1970	1,72	15	1950	1,74	22,8
—	—	—	3720	1,04	17,2

температурные различия теплот смачивания. Результаты, иллюстрирующие зависимость q_u расплавов от концентрации функциональных групп, представлены в табл. 2.

Как видно, для обоих исследованных олигомеров эта зависимость экстремальная. Высокие значения теплот смачивания и их соизмеримость для обоих олигомеров указывают на то, что во взаимодействии с поверхностью участвуют атомы эфирного кислорода. Несомненно, что такая сложная зависимость теплоты смачивания от молекулярного веса связана со структурными особенностями расплавов олигомеров. Причина уменьшения теплоты смачивания с понижением температуры и повышением концентрации функциональных групп, очевидно, состоит в существенном повышении уровня межмолекулярных взаимодействий.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Нуфури, Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 154.
2. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
3. W. Heller, J. Colloid Sci., 36, 547, 1954.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
5. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.