

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИВИТОГО НА АЭРОСИЛ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОДЛОЖКОЙ

Тагер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. А., Заремский М. Ю.,
Оленин А. В., Гузеев В. В., Зубов В. И., Кабанов В. А.

Взаимодействие полимера с поверхностью минеральных наполнителей имеет большое значение для различных областей науки и техники и, в частности, во многом определяет механические свойства полимерных материалов. До сих пор в литературе рассматривалось взаимодействие наполнителя с адсорбированным на его поверхности полимером. В последнее время был разработан метод химической прививки макромолекул, позволяющий получать полимеризационно-модифицированные неорганические наполнители с заданной длиной и густотой привитых цепей [1]. Такие системы можно рассматривать в качестве моделей, необходимых для определения оптимальных параметров привитого слоя полимера при получении наполненных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

Задача настоящей работы изучить энталпии взаимодействия наполнителя (аэросила) с химически привитым на его поверхность слоем полимера в зависимости от степени прививки, ММ и числа привитых цепей.

В качестве модельной системы была выбрана система аэросил, предварительно аппретированный метилвинилхлорсиланом (АЭА), – полибутилметакрилат (ПБМА). Управляемый синтез полимеризационно-модифицированного аэросила осуществляли методом прививочной постполимеризации бутилметакрилата [1]. Степень прививки q , молекулярную массу \bar{M}_n и число привитых цепей ПБМА N определяли по методике [2].

Энталпии взаимодействия привитого полимера с поверхностью наполнителя определяли по методу, разработанному ранее [3], экспериментально определяя на калориметре ДАК-1-1 теплоты смешения ПБМА, АЭА и аэросила с привитым ПБМА с хлороформом (ХФ). Максимальная относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$.

Для расчета энталпий взаимодействия привитого полимера с поверхностью наполнителя были составлены следующие термохимические уравнения:

$$\begin{aligned} \text{I путь} & \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ г АЭА} + 1 \text{ г ПБМА} = \text{система X} + \Delta H^* \\ \text{система X} + \text{ХФ (избыток)} = \text{система III} + \Delta H_{\text{III}} \end{array} \right. \\ \text{II путь} & \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ г АЭА} + \text{ХФ} = \text{система I} + \Delta H_1 \\ 1 \text{ г ПБМА} + \text{ХФ (избыток)} = \text{раствор II} + \Delta H_{\text{II}} \\ \text{раствор II} + \text{система I} = \text{система III} + \Delta H_{\text{IV}} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Поскольку энталпия является термодинамической функцией состояния, ее изменение не зависит от пути процесса. Поэтому величины ΔH , рассчитанные по двум указанным путям, равны. При этом, как и ранее [3], полагали, что при большом избытке ХФ величина ΔH_{IV} мала и ею можно пренебречь. Тогда

$$\Delta H^* + \Delta H_{\text{III}} = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{II}} \quad (1)$$

и, учитывая соотношения компонентов,

$$\Delta H^* = \Delta H_{\text{III}} - (w_1 \Delta H_1 + w_2 \Delta H_{\text{II}}), \quad (2)$$

где ΔH_1 , ΔH_{II} и ΔH_{III} – теплоты смешения с ХФ 1 г ПБМА, 1 г АЭА и 1 г полимеризационно-модифицированного аэросила соответственно; w_1 и w_2 – весовые доли полимера и наполнителя в модифицированном образце; ΔH^* – искомая теплота взаимодействия полимерной оболочки с поверхностью наполнителя.

Теплоты смешения АЭА и ПБМА с хлороформом составляют

$$\Delta H_1 = (-35,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/кг (для ПБМА)}$$

$$\Delta H_{\text{II}} = (+16,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/г (для АЭА)}$$

Из этих данных следует, что взаимодействие АЭА с ХФ сопровождается эндотермическим эффектом. Следовательно, мы имеем дело не с теп-

Теплоты смешения полимеризационно-модифицированного аэросила с ХФ

$N \cdot 10^4$ моль/кг наполнителя	$q, \%$	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-6}$	$\Delta H_{III} \cdot 10^{-3}$ Дж/кг
0,23	4,0	1,75	+6,4
	5,9	2,57	+3,6
	12,6	5,43	-7,3
0,72	7,4	1,01	-0,8
	26,9	3,88	-13,8
	30,2	4,07	-6,5
1,55	20,7	1,42	-3,6
	30,7	1,86	-5,8
	36,6	2,48	-8,3
	55,3	3,46	-11,4

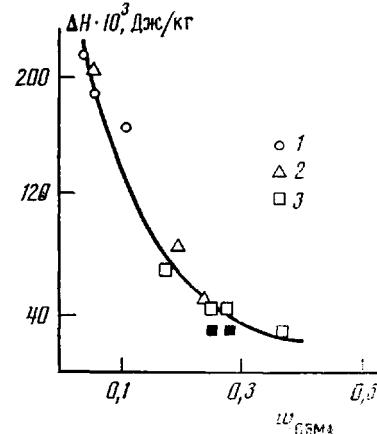
лотой смачивания, которая всегда для системы жидкость — твердое тело отрицательна, а с теплотой взаимодействия молекул ХФ с углеводородными группами, находящимися на поверхности АЭА. Известно, что ХФ с алифатическими углеводородами смешивается с поглощением тепла [4].

Из таблицы видно, что теплоты взаимодействия полимеризационно-модифицированного аэросила с ХФ имеют разные знаки в зависимости от свойств привитой полимерной оболочки. При очень малом содержании ПБМА в наполнителе и малом числе привитых цепей теплоты взаимодействия полимеризационно-модифицированного аэросила с ХФ положительны. Это, очевидно, связано с малой степенью прививки и взаимодействием ХФ в основном с гидрофобизированной поверхностью АЭА. Во всех остальных случаях при взаимодействии полимеризационно-модифицированного наполнителя с ХФ наблюдается выделение тепла.

Полученные значения ΔH_I , ΔH_{II} , ΔH_{III} подставляли в уравнение (2) и рассчитывали энталпии взаимодействия АЭА с привитой оболочкой ПБМА ΔH^* .

Из рисунка видно, что все теплоты взаимодействия укладываются на одну кривую независимо от числа привитых цепей, причем вначале наблюдается резкое уменьшение энталпий взаимодействия с ростом содержания привитого ПБМА в образце, а затем постепенно достигаются предельные значения ΔH^* . При замене растворителя на ацетон (темные точки на рисунке) термохимический расчет дает значения ΔH^* , близкие к значениям, полученным для ХФ.

Привитая оболочка ПБМА во всех случаях взаимодействует с поверхностью АЭА эндотермически. В то же время с исходным необработанным аэросилом ПБМА взаимодействует экзотермически ($\Delta H^* = -9,2$ кДж/кг при $w_{PBMA} = 0,9$). Следовательно, гидрофобизация поверхности аэросила приводит к уменьшению энергии его взаимодействия с ПБМА. Аналогичная закономерность была обнаружена для наполненных аэросилом композиций на основе ПВХ, полученных механическим смешением ингредиентов на вальцах [5].



Зависимость теплот взаимодействия двуокиси кремния с полимеризационно-нанесенной оболочкой ПБМА от весовой доли полимера в образце. $N \cdot 10^4 = 0,23$ (1); 0,72 (2) и 1,55 моль/кг наполнителя (3). Темные точки относятся к использованию в качестве среды ацетона вместо ХФ

Представленные выше данные позволяют высказать некоторые предположения о возможной морфологии образующегося на поверхности аэро-сила полимерного покрытия. Можно предположить, что при малом числе привитых цепей и их небольшой ММ наблюдается мозаичное расположение на наполнителе макромолекул ПБМА, которые энергетически плохо взаимодействуют с АЭА, образуя, по-видимому, некоторые клубкообразные конформации на поверхности кремнезема.

По мере увеличения содержания привитого полимера на поверхности наполнителя, т. е. по мере возрастания степени заполнения поверхности, макромолекулы полимера самоагрегируют, и величина эндотермического вклада в ΔH^* сокращается. Поэтому по абсолютной величине эндотермический эффект взаимодействия наполнителя с привитой полимерной оболочкой уменьшается, достигая некоторого предельного значения, отвечающего, вероятно, полному заполнению поверхности наполнителя полимером.

ЛИТЕРАТУРА

- Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274 № 3. С. 655.
- Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
- Бессонов Ю. С., Тагер А. А., Юшкова С. М., Комаров Н. Н., Гузеев В. В., Рафиков М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979 Т. 20. № 1. С. 99.
- Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.
- Юшкова С. М., Гузеев В. В., Тагер А. А., Мартынова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2109.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25.XI.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

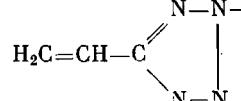
УДК 541(127+64):536.7

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ МОНОМЕРА НА ТЕРМОДИНАМИКУ И КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рощупкин В. П., Королев Г. В.

Известно, что теплота полимеризации виниловых мономеров складывается из теплового эффекта собственно химической реакции и разности энергий межмолекулярного взаимодействия в мономере и полимере. Нами

на примере 2-метил-5-винилтетразола (МВТ-2)



показано, что, кроме этих факторов, теплота полимеризации зависит также и от конформационной структуры и конформационной динамики мономера.

В области колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в ИК-спектре МВТ-2 наблюдаются две полосы поглощения: одиночная 1656 см^{-1} и дублетная с компонентами 1648 и 1645 см^{-1} (рис. 1). Относительная интенсивность этих полос существенно зависит от растворителя и температуры. Это позволяет отнести их, по аналогии со спектрами простых виниловых эфиров [1], к колебаниям двух поворотных изомеров МВТ-2, различающихся углом