

О ХАРАКТЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕЛОВЫХ ЧАСТИЦ

Паус К. Ф., Ильичев И. Е., Столярова А. Д., Сергеев С. А.

Технологические свойства наполненных полимеров, а также изделий из них в значительной степени определяются характером распределения частиц наполнителя в полимерной матрице [1]. Характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице в свою очередь, по-видимому, должен зависеть от характера взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя.

Исследован полимерный бисер, полученный суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии наполнителя — модифицированного мела. Указанный полимерный композит может быть использован для получения дешевых изделий электротехнического и бытового назначения.

Использованный в качестве наполнителя модифицированный мел представляет собой порошок природного мела, обработанный высшими карбоновыми кислотами фракции C_{17} — C_{20} при их содержании 1,5% от веса мела.

Количество ПММА, физически связанного с поверхностью мела, определяли экстракцией его ацетоном в аппарате Сокслета [2]. Количество химически связанного с наполнителем полимера находили путем его деструкции при 350° после отмычки физически связанного ПММА ацетоном. ИК-спектры в области 200—4000 cm^{-1} исследовали на спектрофотометре UR-20 фирмы «Цейс» в таблетках с KBr [3]. Рентгенофазовый анализ осуществлен известным методом [4] с помощью рентгеновского дифрактометра «Дрон-2,0» при $\text{Cu } K\alpha$ -излучении и Ni-фильтре.

Результаты определения химически связанного полимера (рис. 1) свидетельствуют о низкой степени прививки. Это объясняется, по-видимому, тем, что в процессе синтеза композиционного полимерного материала хемосорбции молекул мономера, а также растущих полимерных цепей препятствует адсорбционный слой молекул карбоновых кислот на поверхности меловых частиц.

Для установления характера взаимодействия полимера с поверхностью частиц мела исследованы ИК-спектры (рис. 2) ненаполненного ПММА; ПММА, полимеризационно наполненного модифицированным мелом (40 вес. %); модифицированного мела, отмытого ацетоном от физически связанного полимера; ПММА, механически наполненного модифицированным мелом (40 вес. %). В ИК-спектре ненаполненного ПММА зафиксированы характерные полосы поглощения: 3460 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$), 2995 cm^{-1} ($\nu_a(\text{CH}_3-\text{O})+\nu_a(\text{CH}_2)$), 2948 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_3-\text{O})+\nu_a(\alpha=\text{CH}_3)+\nu_s(\alpha=\text{CH}_3)+\nu_s(\text{CH}_2)$), 1730 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$), 1452($\delta(\text{CH}_2)$), 1438 cm^{-1} ($\delta_s(\text{CH}_3-\text{O})$), 1270—1240 cm^{-1} ($\nu_a(\text{C-C-O}), \nu(\text{C-O})$), 1190, 1150 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C}), \delta(\text{C-H})$) [5, 6].

Для модифицированного мела зафиксированы характерные полосы поглощения мела: 1410—1450 (колебания CO_3^{2-} , интенсивная широкая полоса), 880 (CO_3^{2-} , интенсивная узкая полоса) и 570—580 cm^{-1} (Ca-O); модификатора: 3460(C=O) и 2990, 2920, 2885 cm^{-1} (CH_3) [5].

ИК-спектры полимеризационно наполненного мелом ПММА, а также модифицированного мела, полученного из композита после экстракции физически связанного полимера, характеризуются теми же полосами поглощения, что и модифицированного мела: 1410—1450 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , а также смещением характерных полос по сравнению с этим образцом. Так, дублет 2990—2920 cm^{-1} , характерный для валентных колебаний

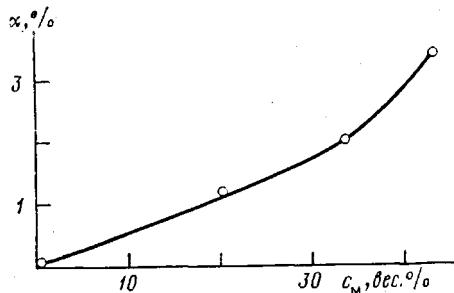


Рис. 1. Зависимость доли химически связанного полимера α от содержания модифицированного мела c_m

$-\text{CH}_3$, сужается до 2995–2955 см⁻¹. Положение этих полос отличается от соответствующих значений, характеризующих ПММА: 2995 см⁻¹ ($v_a \cdot (\text{CH}_3\text{—O}) + v_a(\text{CH}_2)$) и 2948 см⁻¹ ($v_s(\text{CH}_3\text{—O}) + v_a(\alpha=\text{CH}_3) + v_s(\alpha=\text{CH}_3) + v_s(\text{CH}_2)$), а также от полос, характеризующих механическую смесь ПММА с мелом: 2995 см⁻¹ ($v_a(\text{CH}_3\text{—O}) + v_a(\text{CH}_2)$) и 2940 см⁻¹ ($v_s(\text{CH}_3\text{—O}) + v_a(\alpha=\text{CH}_3) + v_s(\alpha=\text{CH}_3) + v_s(\text{CH}_2)$) [5, 6]. Указанные различия, по-видимому, можно расценить как результат хемосорбции ПММА на по-

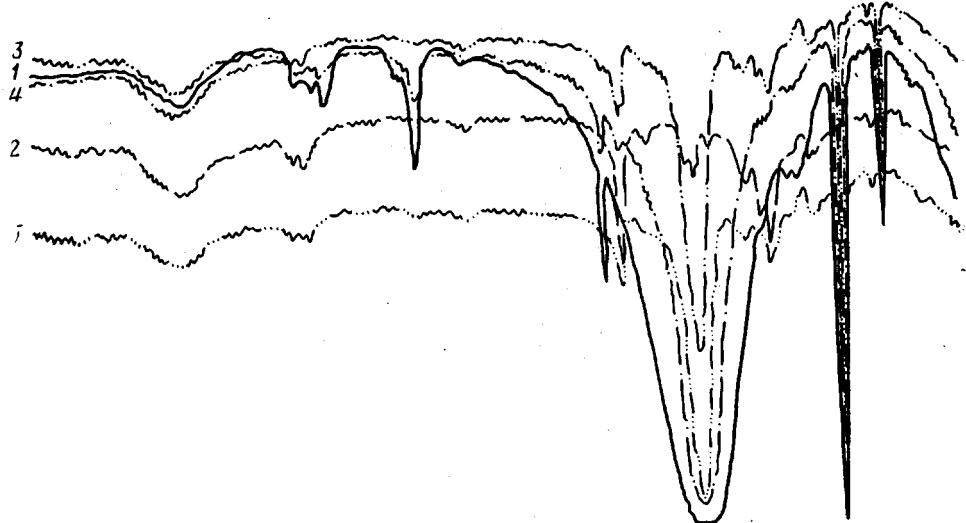
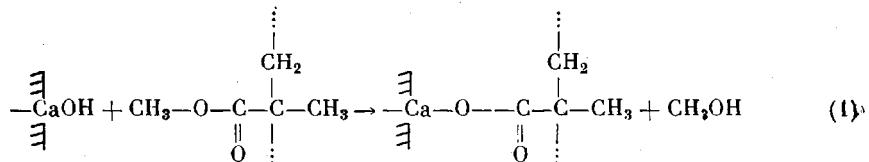


Рис. 2. ИК-спектры мела, модифицированного высшими карбоновыми кислотами (1); ненаполненного ПММА (2); ПММА, полимеризационно наполненного модифицированным мелом (3); нерастворимой в ацетоне части композита (4); ПММА, механически наполненного модифицированным мелом (5)

верхности меловых частиц, протекающей в результате гидролитического расщепления эфирной связи поверхностными гидроксильными группами, например, по схеме



Об образовании поверхностного соединения (1) свидетельствует также смещение полосы поглощения, характерной для связи Ca—O с 580 см⁻¹ для модифицированного мела и механической смеси ПММА с мелом до 520 см⁻¹ как для полимерного композита, так и для наполнителя, полученного после отмычки полимера. Аналогичные процессы недавно обнаружены при взаимодействии ПММА с карбоксилатами двухвалентных металлов [8].

В работах [9, 10] было показано, что хемосорбция полимера в определенных условиях способна вызвать деформацию кристаллической решетки CaCO_3 , которая может быть обнаружена рентгенофазовым анализом. Сопоставление рентгенограмм природного мела, мела, модифицированного высшими карбоновыми кислотами и ПММА, полимеризационно наполненного мелом при различном соотношении полимер — наполнитель (рис. 3), показывает практически полное отсутствие изменений в положении рефлексов, соответствующих структуре кальцита ($d=3,834; 3,018; 2,495; 2,276; 2,085; 1,910; 1,873; 1,621; 1,600; 1,519; 1,471 \text{ \AA}$) [11]. Таким образом, адсорбция ПММА не сопровождается деформациями решетки кальцита. Полученные данные не представляются удивительными, если учесть, что модифицированный мел связывает не более 3,67% полимера,

причем ПММА, по-видимому, связывается с мелом лишь отдельными звеньями полимерной цепи.

Учитывая современное состояние теории строения граничных слоев в наполненных полимерах [1, 12, 13], представляло интерес исследовать влияние поверхности наполнителя на структуру ПММА в граничном слое наполненного композита. Данные рентгенофазового анализа (рис. 3) свидетельствуют о том, что по мере увеличения содержания мела интенсивность аморфного гало ПММА на рентгенограммах уменьшается. При этом для полимеризационно наполненных композиций в отличие от ме-

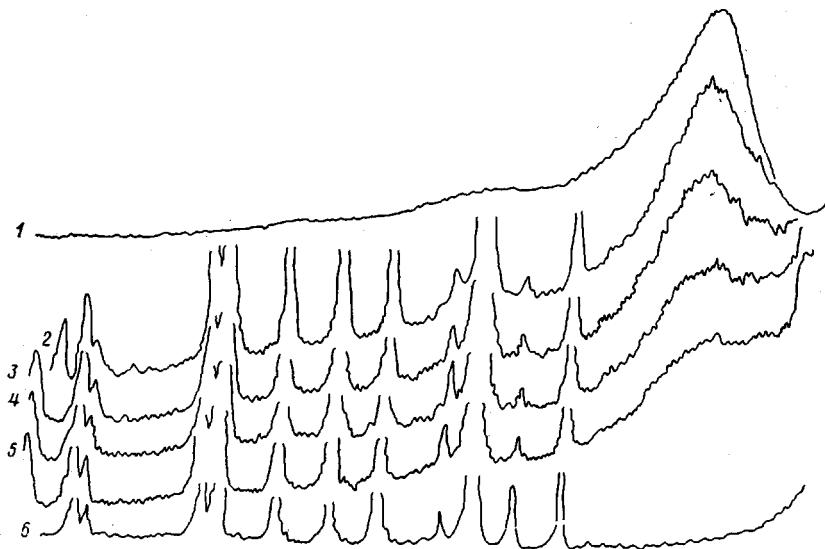


Рис. 3. Рентгенограммы ПММА (1) и образцов полимеризационно наполненного ПММА, содержащего 35 (2), 40 (3), 50 (4), 55 вес.% (5) модифицированного мела, а также модифицированного мела (6)

хнически наполненных наблюдается смещение вершины этого гало в сторону более высоких значений межплоскостных расстояний (с 6,326 Å для ненаполненного ПММА до 6,810 Å для полимера, содержащего 50 вес.% мела). Такое смещение можно рассматривать как результат уменьшения плотности полимера в слоях, граничащих с поверхностью частиц наполнителя, что согласуется с результатами исследований систем ПММА — стекловолокно и стеклянный порошок [14], а также ПС — дрессная мука, стекловолокно [15], ПП — аэросил [16].

Таким образом, взаимное влияние ПММА и мела, установленное при исследовании термостойкости наполненного ПММА [17], в данном случае проявляется в изменении структуры граничного слоя ПММА, непосредственно прилегающего к поверхности частиц мелового наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев, 1978. 304 с.
2. Липатов Ю. С., Несторов А. В., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. 345 с.
3. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961. 111 с.
4. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. М., 1976. 326 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
7. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., 1981. 335 с.
8. Экстрик Ф. А., Окладнов Н. А., Трушнина О. А., Гусев Л. С., Куликова А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 36.
9. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов./Под ред. Франк-Каменецкого В. А. Л., 1975. С. 338.

10. Павленко В. И. Дис. . . канд. хим. наук. Белгород: Белгород. технол. ин-т строит. материалов; 1979. 194 с.
11. ASTM. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data. Philadelphia, 1969.
12. Сагаев Г. В. // Пласт. массы. 1976. № 11. С. 17.
13. Липатов Ю. С. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 309.
14. Липатов Ю. С., Липатова Т. Э., Васilenko Я. А., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 2. С. 290.
15. Вагнер С. Б., Ярцев В. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 639.
16. Мойся Е. Г., Менжерс А. Я., Фабуляк Ф. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 245.
17. Паус К. Ф., Ильичев И. Е., Столярова А. Д., Сергеев С. А. // Пласт. массы. 1986. № 1. С. 13.

Белгородский технологический институт
строительных материалов
им. И. А. Гришманова

Поступила в редакцию
17.VII.1986

УДК 541.64:539.199

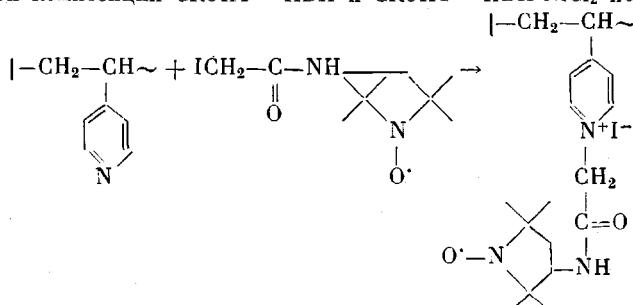
СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕПЕЙ В ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Володин В. В., Шупик А. Н., Шапиро А. М.,
Сметанюк В. И., Прудников А. И., Ульянова М. В.,
Воронина З. Д., Кабанов В. А.

Основой гель-иммобилизованных катализитических систем (ГКС) димеризации α -олефинов [1] являются спиртовые сополимеры неполярного эластомера (например, СКЭПТ) и полимера, способного к комплексообразованию с соединениями переходных металлов (например, поли-4-винилпиридин (ПВП)). По данным электронно-микроскопических исследований [2] ГКС представляют собой микрогетерогенные «мозаичные» композиты, в которых цепи ПВП сегрегированы и равномерно диспергированы в фазе чистого эластомера. Однако данные о состоянии переходного металла в этих системах в литературе практически отсутствуют. Поэтому в настоящей работе сделана попытка исследовать особенности строения координационных центров в системе СКЭПТ – ПВП·NiCl₂.

Гель-комплекс СКЭПТ – ПВП·NiCl₂ получали согласно работе [3]. Содержание никеля в образцах определяли методом атомной абсорбции. Спектры ПМР образцов, набухших в CCl₄, снимали на спектрометре SXP 4-100 фирмы «Bruker».

В качестве парамагнитного зонда использовали радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил (I). Полимерные образцы в сухом состоянии насыщали радикалом зондом из газовой фазы при 293 К в течение 10 ч. Спин-меченный ПВП получали кватернизацией композиций СКЭПТ – ПВП и СКЭПТ – ПВП·NiCl₂ по схеме



Для этого к набухшему образцу в смеси толуол : метанол 4 : 1 добавляли расчетное количество радикала (1 моль на 100 моль звеньев ПВП). Кислород удаляли перемораживанием. Затем ампулу отпайвали под вакуумом и нагревали при 313 К в течение 10 ч. Полученный таким образом продукт отмывали в аппарате Сокслета до исчезновения сигнала ЭПР свободного радикала в экстракте и затем высушивали в вакууме. ЭПР-спектры спин-меченных полимерных композиций регистрировали на спектрометре ERS-220 в трехсантиметровом диапазоне.