

Доли заселенности  $F_i$  активных центров рассчитывали согласно работе [1]

$$F_i = g_i \exp(-E_i/RT) / \sum_j g_j \exp(-E_j/RT)$$

Здесь  $E_i$  – энергия  $i$ -го АЦ (ее рассчитывали по схеме атом-атомных потенциалов по работам [1, 3]),  $g_i$  – степень вырождения по энергетическим состояниям,  $T$  – температура.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2259.
2. Минскер К. С., Пономарев О. А., Карпасас М. М., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1360.
3. Минскер К. С., Карпасас М. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1201.
4. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
13.X.1986

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

УДК 541.64:536.7

### ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА АЭРОСИЛЕ ИЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Гриценко О. Т., Нестеров А. Е.

Свободная энергия адсорбции является одним из важнейших параметров, описывающих процессы адсорбции гибкоцепных полимеров из растворов на твердой поверхности. Основным методом, характеризующим энергетику адсорбции, до сих пор служил метод прямых калориметрических измерений теплоты адсорбции [1], позволяющий оценить энталпийные вклады в энергию адсорбции. В теоретических работах адсорбция полимеров из растворов характеризуется двумя параметрами: свободной энергией смешения полимер – растворитель и свободной энергией, связанной с образованием контактов полимер – поверхность и сопровождающим его разрывом контактов растворитель – поверхность.

Взаимодействие полимер – растворитель обычно характеризуется параметром термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса, который может быть определен различными методами [2]. Изменение свободной энергии, связанное со взаимодействиями с поверхностью, характеризуется аналогичным параметром  $\chi_s$ , для которого Сильберберг [3] дал адекватное теоретическое определение. Для его оценки недавно Шетьянсоном и Флиром [4] был развит метод, основанный на представлении об обратимости адсорбции полимеров, позволяющий рассчитать  $\chi_s$  по изотермам вытеснения с использованием данных по адсорбции низкомолекулярного вытеснителя из того же растворителя на той же поверхности. Этот метод был использован для оценки величины  $\chi_s$  из растворителей одинакового термодинамического качества авторами работы [5], которые нашли, что для поливинилпирролидона величина параметра  $\chi_s$  оказалась одинаковой при адсорбции из воды и диоксана. Интересным являлось исследовать влияние термодинамического качества растворителя на величину  $\chi_s$ , поскольку, как известно [6], величина адсорбции существенно зависит от термодинамического качества используемого растворителя. С этой целью нами был использован метод, предложенный в работе [4] для определения параметров  $\chi_s$  ПММА при его адсорбции из растворителей разного термодинамического качества ( $CCl_4$  и хлороформ).

Объектом исследования служил ПММА с  $M=1,09 \cdot 10^6$ . Адсорбцию полимера проводили на прокаленном в течение 6 ч при 773 К аэросиле марки А-175 с удельной поверхностью  $175 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Растворители  $\text{CCl}_4$  и хлороформ очищали от примесей с использованием стандартной методики. В качестве низкомолекулярных вытеснителей были взяты ацетонитрил, ацетон и 1,4-диоксан, из которых наблюдалась «отрицательная» адсорбция ПММА [7].

Эксперименты по вытеснению проводили следующим образом. В пробирки объемом 20 см<sup>3</sup> помещали 200 мк прокаленного аэросила и добавляли раствор 0,1 г ПММА в соответствующем количестве растворителя. Пробирки термостатировали в течение 6 ч. После установки адсорбционного равновесия в раствор добавляли осадитель и выдерживали образцы еще в течение 1 сут при непрерывном перемешивании. В случае, когда использовали очень малое количество растворителя, полимер растворяли в вытеснителе, затем добавляли в смесь аэросила с растворителем. Во всех случаях общий объем смеси составлял 10 см<sup>3</sup>. После контакта с вытеснителем адсорбент отделяли от раствора центрифугированием при 10 000 об/мин в течение 10 мин и определяли концентрацию полимера методом ИК-спектроскопии [8], предварительно высушив аликвоту до постоянного веса и растворив ее в хлороформе.

Изотермы адсорбции каждого из вытеснителей из хлороформа или  $\text{CCl}_4$  определяли следующим образом. Смешивали растворитель и вытеснитель в равных пропорциях, охватывая подходящий концентрационный интервал. К 20 см<sup>3</sup> смеси добавляли 1,5 г аэросила и встраивали смесь в течение 3 ч в термостате при 296 К. Аэросил затем удаляли центрифугированием, а изменение состава смеси после адсорбции оценивали интерферометрически.

Сегментальную энергию адсорбции  $\chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}}$  рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [5]

$$\chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}} = \ln \Phi_{\text{кр}} + \ln s + \chi_{s \text{ кр}} - \lambda_1 \chi^{\text{pp}} + \{(1-\Phi_{\text{кр}})(1-\lambda_1) - \lambda_1\} \Delta \chi^{\text{pp}}, \quad (1)$$

где  $\Phi_{\text{кр}}$  — критическая концентрация вытеснителя, т. е. концентрация, при которой адсорбированный полимер полностью вытесняется с поверхности,  $s$  — безразмерный начальный наклон изотермы адсорбции вытеснителя

$$s = \Gamma^{-1}(V_b/V_p) S \quad (2)$$

поверхностная плотность изолированных силенольных групп на аэросиле  $\Gamma = 2,33 \cdot 10^6$  моль/м<sup>2</sup> [9],  $S$  — начальный наклон изотермы адсорбции вытеснителя,  $V_i$  — мольные объемы вытеснителя и растворителя,  $\chi_{s \text{ кр}}$  — критический параметр энергии адсорбции (значение параметра свободной энергии, ниже которого нет адсорбции полимера),  $\chi^{\text{pp}}$  — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель,  $\Delta \chi^{\text{pp}}$  — комбинированный параметр взаимодействия

$$\Delta \chi^{\text{pp}} = \chi^{\text{pb}} + \chi^{\text{vp}} - \chi^{\text{pr}} \quad (3)$$

( $\chi^{ij}$  — параметры взаимодействия полимер — вытеснитель и вытеснитель — растворитель).

На рис. 1 представлены изотермы вытеснения, т. е. зависимости величины адсорбции  $A$ , (мг/м<sup>2</sup>) от логарифма объемной доли вытеснителя  $\Phi$ . Подобного типа изотермы предсказываются теоретически [4], и критическая концентрация вытеснителя  $\Phi_{\text{кр}}$  получается экстраполяцией величины адсорбции  $A$  к  $A=0$ . В случае адсорбции из смеси вытеснителей с  $\text{CCl}_4$  наблюдаются изотермы с минимумом и наличием двух критических концентраций вытеснителя (для ацетона и диоксана). Возможность существования таких изотерм предсказана в работе [4], однако экспериментально они впервые получены в настоящей работе. Согласно работе [4], изотермы подобного типа могут наблюдаться в случае слабых вытеснителей (достаточно высокие значения  $\chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}}$ ) при условии сильного отталкивания молекул вытеснителя и растворителя. Тогда уравнение для критической концентрации вытеснителя

$$\ln \Phi_{\text{кр}} = \chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}} - \chi_{s \text{ кр}} + \lambda_1 \chi^{\text{pp}} + (1-\Phi_{\text{кр}})(1-\lambda_1) \Delta \chi^{\text{pp}} \quad (4)$$

имеет два решения для  $\Phi_{\text{кр}}$ , если  $\chi^{\text{pp}} > 1/(1-\lambda_1)$  и  $\chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}} < \chi_{s \text{ кр}} < \chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}} + 0,0072$ . В этом интервале значений  $\chi_{s \text{ кр}}^{\text{pp}}$  имеется область концентраций вытеснителя, где адсорбция отрицательна, тогда как при более низких и более высоких значениях  $\Phi$  наблюдается положительная адсорбция полимера. Физическая картина этого явления следующая. Для слабых вытеснителей силы полимер — поверхность и вытеснитель — поверхность в основном

уравновешены и решающую роль играет взаимодействие между молекулами вытеснителя и растворителя. Как в избытке растворителя, так и в избытке вытеснителя полимер адсорбируется, но при некоторых средних  $\Phi^*$  отталкивание между растворителем и вытеснителем становится настолько сильным, что молекулы вытеснителя уходят из раствора на поверхность, вытесняя полимер.

Изотерма вытеснения ПММА ацетонитрилом имеет длинный «хвост», наличие которого является следствием отталкивания молекул растворителя и вытеснителя в случае сильного вытеснителя: поскольку присутствие растворителя вблизи обогащенного вытеснителем приповерхностного слоя

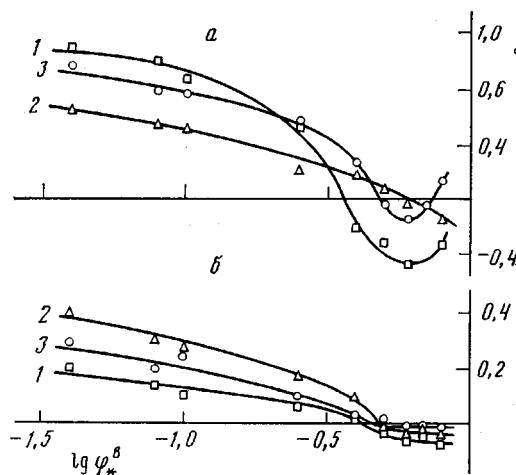


Рис. 1

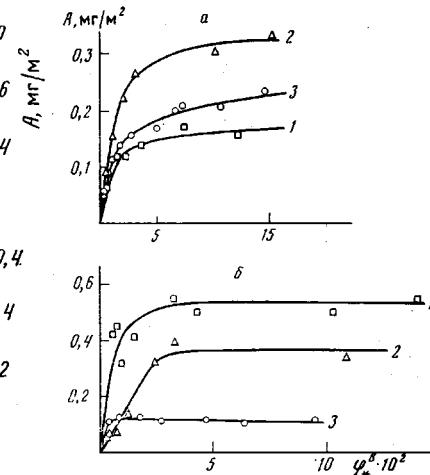


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы вытеснения ПММА, адсорбированного на аэросиле из четыреххлористого углерода (а) и из хлороформа (б) вытеснителями диоксаном (1), ацетонитрилом (2) и ацетоном (3)

Рис. 2. Изотермы адсорбции из четыреххлористого углерода (а) и из хлороформа (б): 1 — диоксан, 2 — ацетонитрил, 3 — ацетон

неблагоприятно, вблизи поверхностного слоя (но не в самом слое) стремится накапливаться полимер, приводя к увеличению адсорбции.

Как видно из уравнения (1), для расчета  $\chi_s^{\text{пр}}$  необходимо знать величину  $\ln s$ . Ее значение может быть получено из изотерм адсорбции вытеснителей (рис. 2). Поскольку адсорбция ПММА на аэросиле идет за счет образования водородных связей между сианольными группами аэросила и карбоксильными группами полимера [10], то неоднородностью поверхности и многослойной адсорбцией на начальном участке изотерм можно пренебречь. Тогда наклон начального участка может быть использован для расчета  $S$  и  $\ln s$  (табл. 1).

Таблица 1

Критическая концентрация вытеснителя, начальный наклон и безразмерный начальный наклон изотерм адсорбции вытеснителя

Вытеснитель	$S \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{м}^2$		$\ln s$		$\varphi_{kp}$	
	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$
Ацетон	2,5	8,1	4,4	3,5	0,50	0,71
Ацетонитрил	4,6	3,1	4,7	2,2	0,60	0,60
1,4-Диоксан	1,3	2,4	3,9	2,9	0,36	1,0

Для получения величины  $\chi_s^{np}$  необходимо еще оценить величину  $\chi_{s kp}$ . Так как при адсорбции на границе твердое тело — раствор молекула полимера теряет часть своей конформационной энтропии, для присоединения ее к поверхности необходима некоторая минимальная (или критическая) свободная энергия адсорбции, приходящаяся на сегмент. В рамках решеточных теорий критическая энергия адсорбции рассчитывается по формуле  $\chi_{s kp} = -\ln(1-\lambda_1)$ . Для гексагональной решетки ее значение равно 0,288. Это значение было использовано в наших расчетах.

Для расчета параметра  $\chi_s^{np}$  мы использовали три возможные комбинации из трех вытеснителей. Величину  $\Delta\chi^{np}$  находили путем сопоставления данных для пары растворителей и пары вытеснителей, получая при этом систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_{kp}^{B_1P_1}/\varphi_{kp}^{B_2P_2}) + 0,75(1 - \varphi_{kp}^{B_1P_1})\Delta\chi^{B_1P_1} - 0,75(1 - \varphi_{kp}^{B_2P_2})\Delta\chi^{B_2P_2} &= 0 \\ \ln(\varphi_{kp}^{B_2P_1}/\varphi_{kp}^{B_3P_2}) + 0,75(1 - \varphi_{kp}^{B_2P_1})\Delta\chi^{B_2P_1} - 0,75(1 - \varphi_{kp}^{B_3P_2})\Delta\chi^{B_3P_2} &= 0 \quad (5) \\ \ln(\varphi_{kp}^{B_1P_1}/\varphi_{kp}^{B_3P_1}) + \ln(s^{B_1P_1}/s^{B_3P_1}) + (0,5 - 0,75\varphi_{kp}^{B_1P_1}) \times \\ \times \Delta\chi^{B_1P_1} - (0,5 - 0,75\varphi_{kp}^{B_3P_1})\Delta\chi^{B_3P_1} &= 0 \\ \ln(\varphi_{kp}^{B_1P_2}/\varphi_{kp}^{B_3P_2}) + \ln(s^{B_1P_2}/s^{B_3P_2}) + (0,5 - 0,75\varphi_{kp}^{B_1P_2})\Delta\chi^{B_1P_2} - \\ - (0,5 - 0,75\varphi_{kp}^{B_3P_2})\Delta\chi^{B_3P_2} &= 0 \end{aligned}$$

Полученные значения  $\Delta\chi^{np}$  подставляли в уравнение (1) и рассчитывали  $\chi_s^{np}$  (одно значение для каждой пары вытеснителей). Параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса для системы ПММА — хлороформ  $\chi^{np}=0,402$  были взяты из работы [11], а для системы ПММА —  $CCl_4$ ,  $\chi^{np}=0,497$  рассчитывали из второго вириального коэффициента, определенного для данной системы методом светорассеяния [12].

Поскольку в случае ацетона и диоксана из изотерм вытеснения получаются два значения  $\varphi_{kp}$ , для каждого растворителя получаем два набора значений параметра  $\chi_s^{np}$ . Отметим, что величины  $\chi_s^{np}$  очень хорошо согласуются как в пределах каждого ряда, так и для двух наборов их значений (табл. 2) при адсорбции из  $CCl_4$ . Однако в случае адсорбции из хлороформа это согласие хуже. Между тем, сравнение величин  $\chi_s^{np}$  для адсорбции из хлороформа и  $CCl_4$  показывает, что величина сегментальной энергии адсорбции во втором случае (т. е. в случае растворителя, термодинамическое качество которого хуже) в 1,5–2 раза выше, чем в первом. Собственно, ожидать a priori равенства  $\chi_s^{np}$  в двух растворителях различного термодинамического качества нет никаких оснований, несмотря на то что при попытке сравнения результатов по адсорбции полистирола из циклогексана и из  $CCl_4$  на кремнеземе с теоретическими предсказаниями на первый взгляд можно было бы сделать вывод о равенстве  $\chi_s^{np}$  в обоих растворите-

Таблица 2

Сегментальная энергия адсорбции ПММА  $\chi_s$  из хлороформа и четыреххлористого углерода

Комбинации вытеснителей для расчета	Энергия адсорбции *			
	$CCl_4$	$CHCl_3$		
Ацетон — ацетонитрил	3,9	3,6	2,3	3,2
Ацетон — диоксан	4,4	3,7	2,5	2,7
Диоксан — ацетонитрил	4,4	5,3	1,9	4,0
Среднее	4,2	4,2	2,3	3,3

\* Два набора значений  $\chi_s$  для каждого растворителя получены при использовании в расчетах двух значений критической концентрации вытеснителя.

лях [13]. Однако крайне ограниченное количество экспериментальных данных по определению  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  в различных растворителях пока не позволяет однозначно связать качество растворителя с величиной  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$ .

Относительно комбинированных параметров взаимодействия, получаемых в качестве промежуточных результатов в наших расчетах, то им вряд ли стоит приписывать реальное физическое значение, поскольку в величину этих параметров вносят вклад как экспериментальные погрешности, так и эффекты, не учитываемые моделью, лежащей в основе расчетов. Например, на величину  $\Delta\chi^{\text{пр}}$  существенное влияние должна оказывать концентрационная зависимость параметров взаимодействия и их неаддитивность в смеси вытеснитель — растворитель. Между тем, полученные значения  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  можно считать вполне корректными, так как множитель  $(1-\varphi_{\text{ср}})(1-\lambda_1)-\lambda_1$  в уравнении (1) мал и поэтому величина  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  мало чувствительна к изменениям  $\Delta\chi^{\text{пр}}$ .

Таким образом, результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что, по-видимому, величина адсорбции из растворителей того или иного термодинамического качества обусловлена в основном энергетическими факторами, а не изменением конформации цепей полимеров [6]. Это хорошо согласуется с результатами, полученными нами в работе [14], где показано, что конформационные изменения макромолекул при изменении термодинамического качества растворителя мало влияют на величину адсорбции. Следует, однако, отметить, что для более общих выводов необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных о связи величины адсорбции с сегментальной энергией адсорбции и зависимости сегментальной энергии адсорбции от термодинамического качества используемого растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Korn M., Killman E. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. № 1. P. 19.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 300.
3. Silberberg A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 46. № 3. P. 1105.
4. Cohen Stuart M. A., Fleer G. J., Sheutjens J. M. H. M. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. № 2. P. 515.
5. Cohen Stuart M. A., Fleer G. J., Sheutjens J. M. H. M. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. № 2. P. 526.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. С. 195.
7. Hamori E., Forstman W. C., Hughes R. E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 2. P. 193.
8. ИК-спектроскопия/Под ред. Деханта И. М., 1976. С. 472.
9. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., 1972. С. 459.
10. Thies C. // Polymer Preprints. 1966. V. 7. P. 880.
11. Несторов А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 203.
12. Scholte Th. G. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 8. P. 1063.
13. Флир Г., Ликлема Я. // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел/Под ред. Парфита Г., Рочестера К. М., 1986. С. 182.
14. Несторов А. Е., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1252.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14.X.1986

УДК 547.64 : 546.2

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ РАЗНОПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Шутилин Ю. Ф., Близнюк Т. Г., Савенко А. И., Паринова М. П.

Специфические процессы вулканизации смесей каучуков усложнены в комбинациях разнопредельных эластомеров, где малая скорость реакции в более насыщенном полимере обуславливает существенные различия в уровнях вулканизации каждой фазы [1–3]. Оценка исходного распределения