

3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982; Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 194 с.
4. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 336 с.

Ленинградское высшее училище
железнодорожных войск
и военных сообщений
им. М. В. Фрунзе

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.02.91

УДК 541.64:547(391+538.141)

© 1991 г. Г. Б. Айвазян, С. М. Айрапетян, В. К. Пыжов,
Л. А. Акопян

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИМЕР – НАПОЛНИТЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЛА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАТЕКСАМИ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Методами обращенной газовой хроматографии и термогравиметрического анализа исследовано поведение полимерных модификаторов при повышенных температурах. Показано, что имеет место сильное взаимодействие полимер – наполнитель на поверхности мела, модифицированного латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой. Это взаимодействие резко усиливается по мере увеличения содержания кислоты в сополимере.

В настоящее время значительное внимание уделяется вопросам улучшения совместимости минеральных наполнителей с полимерной матрицей в композиционных материалах. Часто это достигается изменением химической природы поверхности наполнителя путем модификации ее различными соединениями, в том числе полимерного характера. Перспективным способом является модификация наполнителей полимерными латексами, имеющая ряд преимуществ в сравнении с другими приемами обработки минерального компонента [1–4].

Решающее значение для физико-механических свойств наполненных материалов имеют состояние и свойства граничного слоя полимера [5]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии минерального компонента на нанесенный из латексов полимер.

Цель настоящей работы – исследование свойств полимеров, нанесенных на поверхность мела посредством гетероадглюляции латексов.

Объектами исследования служили образцы мела, модифицированного латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) [4]. Варьировали содержание МАК в сополимере $c_{\text{МАК}}$ от 0,5 до 10,0 мас.% и степень модификации наполнителя γ от 2,0 до 10,0 мас.ч./100 мас.ч. мела).

Проведенные ранее электронно-микроскопические исследования структуры полимерного покрытия на модифицированном меле [4] показали, что оно представляет собой совокупность сферических латексных частиц сополимеров стирола. При изменении содержания МАК в сополимере не наблюдается заметных изменений морфологии модифицирующего слоя. Отмеченное не позволяет делать выводы о характере взаимодействия полимер – наполнитель, скорее допускает несущественность его, несмотря на наличие карбоксильных групп, способных к химическому взаимодействию с карбонатом кальция.

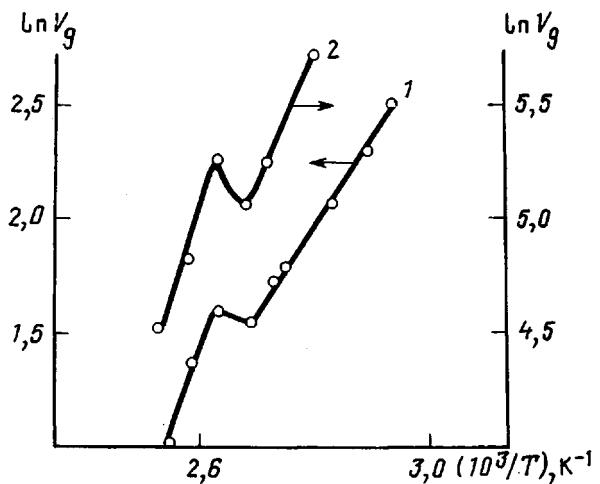


Рис. 1. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры при степени модификации 2 мас. ч./100 мас. ч. мела и содержании МАК в модификаторе 0,5 (1) и 1,0 мас.% (2)

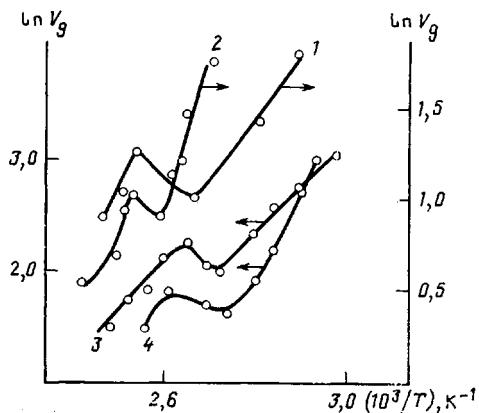


Рис. 2. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры. Степень модификации 2 мас. ч./100 мас. ч. мела (1, 2), 5 мас. ч./100 мас. ч. мела (3) и 10 мас. ч./100 мас. ч. мела (4). Содержание МАК в модификаторе 5,0 (1); 10,0 (2) и 1,0 мас.% (3, 4)

Исследования проводили методами обращенной газовой хроматографии и ДТА.

Метод обращенной газовой хроматографии в применении к исследованию характеристик полимеров [6] позволяет достаточно точно определять температуру и интервал стеклования исследуемого материала при низких содержаниях полимера (10 мас.ч./100 мас.ч. наполнителя), т. е. дает возможность исследовать изменение поведения полимера при модификации им минерального наполнителя.

Результаты исследования, представленные на рис. 1, 2 и в табл. 1, показывают, что температуры стеклования полимерных модификаторов, нанесенных на поверхность мела, выше, чем в случае свободных полимеров во всем интервале изменения содержания МАК в модификаторе. Кроме того, повышение температуры стеклования нанесенного полимера с увеличением содержания МАК более резкое, чем в случае свободного полимера (в этом последнем случае температура стеклования определялась по термомеханической кривой, снятой на приборе УИП-70).

Таблица 1

Стеклование полимерных модификаторов

Полимеры	$c_{МАК}$, мас. %	Степень модификации, мас. ч./100 мас. ч. мела	Доля неэкстрагируемого полимера α/γ	T_c°	ΔT_c°
Свободные *	0,5	—	—	92,0	—
	1,0	—	—	93,0	—
	5,0	—	—	95,0	—
	10,0	—	—	96,0	—
Нанесенные	0,5	2,0	0,16	99,0	18,0
	1,0	2,0	0,30	100,0	7,5
	5,0	2,0	0,54	102,0	8,0
	10,0	2,0	—	110,0	6,0
	1,0	5,0	0,24	93,0	10,0
	1,0	10,0	0,19	94,5	18,0

* Определено по термомеханической кривой.

Отмеченные закономерности свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия макромолекул, содержащих карбоксильные группы, с поверхностью карбоната кальция.

Обращает на себя внимание корреляция изменения температуры стеклования и интервала стеклования при варьировании содержания МАК и степени модификации с данными по экстракции модификаторов с поверхности мела. Как видно из табл. 1, температура стеклования нанесенных полимеров тем выше, чем выше доля неэкстрагируемого полимера α/γ (α — количество неэкстрагируемого полимера, мас.ч./100 мас.ч. мела).

С увеличением степени модификации наполнителя снижается температура стеклования полимера, одновременно наблюдается уширение температурного интервала стеклования. Это объясняется тем, что полимерная «рубашка» модифицированного наполнителя неоднородна: часть макромолекул необратимо связана с поверхностью, вероятнее всего химически привита к ней за счет карбоксильных групп, а другая часть не имеет прочной связи с минеральным компонентом и относительно свободна (при экстракции вымывается), причем с увеличением степени модификации доля привитого полимера α/γ снижается (табл. 1). Указанные две части полимерного модификатора имеют разные температуры стеклования; у непривитого она, естественно, ниже. Поэтому с ростом доли привитого полимера наблюдаемая температура стеклования увеличивается и при этом сужается интервал стеклования.

О наличии взаимодействия макромолекул модификатора с карбонатом кальция (мелом) свидетельствуют и данные ДТА (табл. 2). Исследова-

Таблица 2

Термическое разложение полимерных модификаторов

Полимеры	$c_{МАК}$, мас. %	T_1°	τ^* , мин	T_2°
Свободные	0,5	253	83	460
	1,0	248	88	465
	2,0	224	84	440
Нанесенные, 10 мас. ч./100 мас. ч.	0,5	230	72	375
	1,0	215	69	360
	2,0	205	66	350

Примечание. T_1 — температура начала разложения, T_2 — температура воспламенения.

* Время задержки воспламенения.

ния показали, что температура начала разложения свободных полимеров при изменении содержания МАК от 0,5 до 2,0 мас.% уменьшается от 253° до 224°. При нанесении этих полимеров на поверхность мела температура начала разложения существенно снижается и зависит от содержания карбоксильных групп в макромолекулах модификатора.

Известно, что лимитирующей стадией деструкции полимеров является распад макроцепи, протекающий по закону случая по наиболее слабым связям [7]. Сильное взаимодействие макромолекул с поверхностью мела приводит к напряжениям в молекуле модификатора, способным значительно ослабить химические связи в ней. С тем же связано изменение времени задержки воспламенения и температуры воспламенения газообразных продуктов разложения полимеров. Чем раньше начинается и интенсивнее протекает деструкция, сопровождаемая потерей массы, тем раньше (следовательно, при более низкой температуре) происходит воспламенение (табл. 2).

Таким образом, проведенные независимыми методами исследования поведения полимерных модификаторов при повышенных температурах свидетельствуют о наличии в модифицированном меле сильного взаимодействия полимер — наполнитель, которое резко усиливается по мере увеличения концентрации МАК в макроцепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. Н., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Пласт. массы. 1985. № 1. С. 50.
2. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 12. С. 757.
3. Krüger E., Müller U., Poltersdorf S., Thümmler A., Haubler G. Pat. 240750 ДДС. 1986 // РЖХим. 1987. № 12. У227П.
4. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Исабекян С. Е., Мацоян С. Г. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 11. С. 693.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
6. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. 128 с.
7. Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., 1973. 344 с.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию:
18.03.91

УДК 541.64:539.199:547.458.82

© 1991 г. Е. М. Шилов, П. А. Черкашин, В. А. Мальчевский

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Обсуждены проблемы определения ММ нитратов целлюлозы по измеряемым гидродинамическим характеристикам. Степень замещения оказывает значительное влияние на зависимость коэффициента поступательного трения от ММ. С привлечением теории поступательного трения персистентных цепей предложен метод учета этого фактора.

Многочисленные исследования зависимостей гидродинамических характеристик — константы седиментации S_0 , диффузии D_0 и характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ показали, что для определенной системы по-