

УДК 541.64:536.7

1992 г. С. М. Юшкова, А. А. Тагер, Л. В. Адамова,  
В. П. Зубов, А. В. Оленин

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МЕТ(АКРИЛАТОВ) И АЭРОСИЛА

Изучены модельные образцы полимеризационно модифицированного мет(акрилатами) аэросила, поверхность которого предварительно аппретирована метилвинилдиоксиланом, с заданной длиной и густотой привитых полимерных цепей. По термодинамическим циклам рассчитаны энталпии, энергии Гиббса, энтропии адгезии привитой полимерной оболочки к аппретированной поверхности аэросила и к полимерной матрице. На основании полученных термодинамических результатов высказано предположение о том, что в полимерной оболочке привитые цепи находятся в свернутых конформациях, и структура оболочки отличается от структуры полимера, синтезированного в отсутствие наполнителя. Поэтому при взаимодействии такого полимеризационно модифицированного наполнителя с полимерной матрицей той же природы тепловой эффект отличается от нуля. Полученные термодинамические данные обсуждены совместно с данными по адсорбции мет(акрилатов) из их растворов на аэросиле и с данными по термодинамике взаимодействия компонентов наполненных систем.

Метод полимеризационного наполнения позволяет получать полимерные материалы с высоким содержанием неорганической фазы, где каждая частица наполнителя покрыта пленкой полимера, толщину которой можно регулировать в процессе синтеза. Такие композиции с требуемым содержанием наполнителя могут как таковые перерабатываться в изделия или их можно вводить в серийные полимеры. При этом важно учитывать взаимодействие наполнителя с полимерной оболочкой и полимеризационно модифицированного наполнителя с полимерной матрицей, о котором можно судить по величинам и знакам термодинамических параметров.

Цель данной работы — изучение модельных полимеризационно модифицированных полиметакрилатами образцов аэросила (АЭ) с заданной длиной и густотой привитых на их поверхности цепей, определении энталпии, энергии Гиббса и энтропии взаимодействия полимерных привитых оболочек с наполнителями и полимеризационно модифицированных наполнителей с полимерной матрицей.

Наполнителем служил АЭ со средним диаметром частиц 70 Å и удельной поверхностью 380 м<sup>2</sup>/г. Поверхность АЭ обрабатывали метилвинилдиоксиланом (МВДХС). При этом происходила химическая прививка МВДХС на поверхность АЭ. В присутствии аппретированных таким способом наполнителей производили пострадикационную прививочную полимеризацию бутил- или метилметакрилата [1]. Варьировали степень прививки  $q$ , т. е. отношение массы привитого полимера к массе аппретированного наполнителя,  $M_p$  привитых цепей и их количество  $N = q/M_p$ . Все эти параметры определяли по методикам [2].

Энталпию взаимодействия аппретированных наполнителей с полимерной оболочкой рас-

**Характеристика образцов полимеризационно модифицированного аэросила**

$N \cdot 10^4$ , моль/кг	$\bar{\mu}_\eta \cdot 10^{-6}$	$\omega$	$q$	$\Delta H \cdot 10^{-3}$ , Дж/кг
<b>ПБМА</b>				
0,23	1,75	0,04	4,0	+6,4
	2,57	0,06	5,9	+3,6
	5,43	0,11	12,6	-7,3
0,72	1,01	0,07	7,4	-0,8
	4,07	0,23	30,2	-6,5
1,55	1,42	0,17	20,7	-3,6
	1,86	0,24	30,7	-5,8
	2,48	0,27	36,6	-8,3
	2,46	0,36	55,3	-11,4
<b>ПММА</b>				
4,00	0,35	0,12	14,0	-2,4
	2,13	0,21	26,2	-9,9
	1,65	0,29	41,7	-12,1

считывали по закону Гесса, экспериментально измеряя при 298 К энталпию взаимодействия аппретированного АЭ с хлороформом (ХФ), энталпию растворения полибутилметакрилата (ПБМА) и ПММА в этом растворителе, взятом в избытке, и энталпию взаимодействия с ним полимеризационно модифицированного АЭ [3]. Аналогичным способом определяли энталпии взаимодействия полимеризационно модифицированного наполнителя с полимерной матрицей. Термохимические измерения производили на калориметре ДАК-1-1 с погрешностью не более  $\pm 2\%$ .

Энергию Гиббса взаимодействия аппретированного АЭ с привитой к нему оболочкой ПБМА рассчитывали по методу, предложенному в работах [4, 5] для определения энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом. Для этого изучали изотермическую последовательную сорбцию паров ХФ на аппретированном АЭ, на образце ПЕМА и на полимеризационно модифицированном АЭ. Исследования проводили на сорбционной установке со спиральными весами с чувствительностью 0,4–0,6 мм/мг при 298 К и остаточном давлении 1 мПа. Аналогичные данные были получены для взаимодействия наполнителя, покрытого полимерной оболочкой, с матрицей полимера.

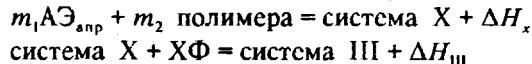
Необходимые для расчета циклы уравнений будут рассмотрены по ходу изложения опытов. Энтропию взаимодействия компонентов рассчитывали по уравнению

$$\Delta T = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

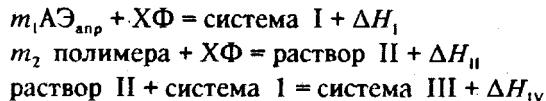
В таблице приведены значения степени прививки, количества привитых цепей и их ММ. Произведение  $NM_\eta = q$ .

**Термодинамика взаимодействия полимерной привитой оболочки с аппретированным наполнителем.** При расчете энталпии взаимодействия привитой оболочки с поверхностью аппретированного АЭ исходили из того, что конечная система может быть получена двумя путями.

Путь 1:



Путь 2:



Поскольку энталпия является термодинамической функцией состояния, разность между энталпиями конечной и начальной систем не зависит от пути перехода, т. е.

$$\Delta H_x + (m_1 + m_2) \Delta H_{\text{III}} = m_1 \Delta H_{\text{I}} + m_2 \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{IV}} \quad (2)$$

Рассмотрим подробнее члены, входящие в уравнение (2).  $\Delta H_{\text{IV}}$  представляет собой энталпию смешения раствора ПБМА в ХФ с суспензией аппретированного наполнителя в ХФ. Согласно Киллману, это — энталпия адсорбции полимера из раствора на поверхности наполнителя, которая равна алгебраической сумме нескольких вкладов и является очень небольшой величиной [6]. Было показано, что энталпия адсорбции ПБМА из его раствора в ХФ на поверхности аппретированного АЭ действительно очень мала [7]. Поэтому членом  $\Delta H_{\text{IV}}$  можно пренебречь, и уравнение (2) принимает вид

$$\Delta H_x = m_1 \Delta H_{\text{I}} + m_2 \Delta H_{\text{II}} - (m_1 + m_2) \Delta H_{\text{III}} \quad (3)$$

Если поделить все члены уравнения (3) на  $(m_1 + m_2)$ , то получим величину  $\Delta h_x$ , отнесенную к 1 г системы, состоящей из  $m_1$  — массы аппретированного наполнителя (г) и  $m_2$  — массы полимерной оболочки (г),  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — их массовые доли.

$$\Delta h_x = \omega_1 \Delta H_{\text{I}} + \omega_2 \Delta H_{\text{II}} - \Delta H_{\text{III}} \quad (4)$$

Значения  $\Delta H_{\text{I}}$  и  $\Delta H_{\text{II}}$  для ПБМА, ПММА и АЭ<sub>апп</sub> составляют соответственно:  $-35,5 \pm 0,7$ ;  $-46,4 \pm 0,9$  и  $16,8 \pm 0,3$  Дж/г. Видно, что растворение ПБМА и ПММА в ХФ сопровождается большими экзотермическими эффектами, в то время как энталпия смачивания ХФ поверхности АЭ, обработанного МВДХС, положительна. Это обусловлено тем, что ХФ взаимодействует с алифатическими углеводородными группами, что всегда сопровождается поглощением тепла [8].

В таблице приведены значения энталпии взаимодействия с ХФ полимеризационно модифицированного АЭ ( $\Delta H_{\text{III}}$ ). Видно, что при малой доле привитого полимера величина  $\Delta H_{\text{III}} > 0$ , ибо ХФ взаимодействует в основном с гидрофобизированной поверхностью. По мере увеличения доли привитых цепей тепловой эффект становится менее положительной, а затем отрицательной величиной.

Рассчитанная по уравнениям (3) и (4) величина  $\Delta H_x$  представляет собой энталпию адгезии полимерной привитой оболочки к аппретированной поверхности АЭ. На рис. 1 показана зависимость этой величины, рассчитанной на 1 г полимера, от массовой доли оболочки  $\omega_2$ . Энталпия адгезии ПБМА и ПММА положительна и убывает по мере роста доли полимерной привитой оболочки. На рисунке различными точками представлены значения  $\Delta H_x$ , полученные при разных степенях прививки. Они ложатся на одну кривую. Это понятно, потому что степень прививки — это отношение массы полимера в оболочке к массе АЭ<sub>апп</sub>, а массовая доля — это отношение массы полимерной оболочки к сумме масс оболочки и АЭ<sub>апп</sub>. Эти величины близки друг к другу.

Степень прививки  $q = NM_p$ . На рис. 2 отчетливо видно, что одна и та же величина энталпии адгезии достигается вариацией  $N$  и  $M_p$ . Важно, чтобы была обеспечена определенная массовая доля полимера на поверхности наполнителя.

Энергия Гиббса  $\Delta G$ , так же как энталпия, является функцией состояния системы. Поэтому разность  $\Delta G$  двух состояний от пути процесса не зависит и выражается следующими термодинамическими циклами.

Путь 1:

$$m_1 \text{АЭ}_{\text{апп}} + m_2 \text{ПБМА} = \text{система X} - \Delta G_x$$

$$\text{система X} + \text{ХФ} = \text{система III} - \Delta G_{\text{III}}$$

Путь 2:

$$m_1 \text{АЭ}_{\text{апп}} + \text{ХФ} = \text{система I} - \Delta G_{\text{I}}$$

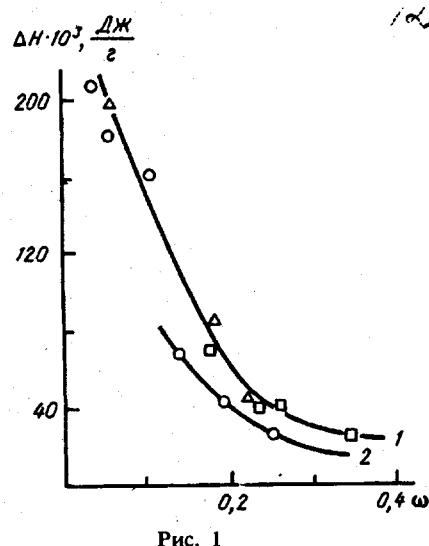


Рис. 1

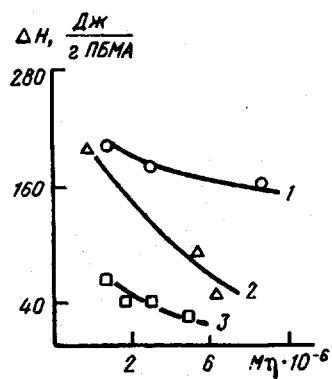


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 1. Зависимость теплоты взаимодействия аппретированного аэросила с привитым ПБМА (1) и ПММА (2) от массовой доли полимера в образце

Рис. 2. Зависимость теплоты взаимодействия аппретированного аэросила с ПБМА от ММ привитых цепей при  $N = 0,23$  (1);  $0,72$  (2);  $1,55$  (3)

Рис. 3. Изотермы сорбции паров XФ образцами аппретированного АЭ (1), ПБМА (2) и полимеризационно модифицированных наполнителей с массовой долей полимера в образце:  $0,04$  (3);  $0,07$  (4);  $0,06$  (5);  $0,11$  (6);  $0,17$  (7);  $0,26$  (8)

$$m_2 \text{ПБМА} + \text{XФ} = \text{раствор II} - \Delta G_{\text{II}}$$

$$\text{раствор II} + \text{система I} = \text{система III} - \Delta G_{\text{IV}}$$

Член  $\Delta G_{\text{IV}}$  — энергия Гиббса адсорбции полимера из его раствора на поверхности наполнителя и, подобно энталпии адсорбции  $\Delta G_{\text{IV}}$ , величина небольшая. Поэтому ею пренебрегают, и уравнение приобретает вид

$$-\Delta g_x = \Delta G_{\text{III}} - (\omega_1 \Delta G_{\text{I}} + \omega_{\text{II}} \Delta G_{\text{II}}), \quad (5)$$

где  $\Delta g_x$  — средняя энергия Гиббса адгезии оболочки к наполнителю;  $\Delta G_{\text{I}}, \Delta G_{\text{II}}$  и  $\Delta G_{\text{III}}$  — энергии Гиббса взаимодействия 1 г аппретированного АЭ с XФ, 1 г ПБМА и 1 г полимеризационно модифицированного АЭ с XФ соответственно;  $\omega_1$  и  $\omega_{\text{II}}$  — массовые доли АЭ<sub>апр</sub> и полимерной оболочки. Для расчета этих величин экспериментально получали изотермы сорбции паров XФ на отдельных образцах, представленные на рис. 3. На их

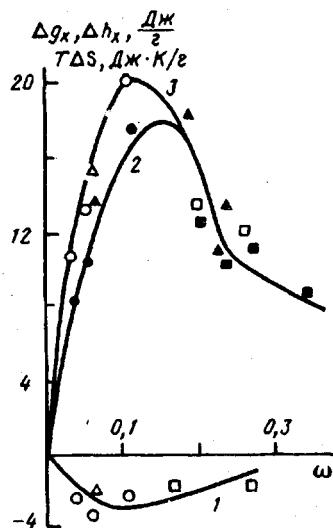


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость средних значений энергий Гиббса  $\Delta q_x$  (Дж/г) (1), энталпии  $\Delta h_x$  (Дж/г) (2) и энтропии  $T\Delta S$  (Дж·К/г) (3) взаимодействия ПБМА с поверхностью аппретированного АЭ от массовой доли полимера в образце

Рис. 5. Термоплоты растворения в ХФ оболочек ПБМА, отделенных от поверхности аэросила, в зависимости от массовой доли полимера в образце

основании по уравнению  $\Delta\mu_1 = RT \ln P/P_0$ , рассчитывали разность химического потенциала сорбата (ХФ), по уравнению Гиббса — Дюгема — разность химического потенциала  $\Delta\mu_2$  полимерного компонента или АЭ и затем величины  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$ ,  $\Delta G_{III}$ . Подробно метод расчета изложен в работах [4, 5]. Таким способом получали величину энергии Гиббса адгезии полимерной оболочки к аппретированному аэросилу и затем рассчитывали энтропию адгезии. Зависимость средних значений энергии Гиббса, энталпии и энтропии от массовой доли полимерной оболочки представлена на рис. 4. Величины  $\Delta h_x$ ,  $\Delta S_x$  положительны при всех значениях  $\omega_2$  и изменяются с изменением состава экстремально. Их соотношение таково, что средняя энергия Гиббса адгезии составляет небольшую отрицательную величину, т. е. система АЭ<sub>апр</sub> — полимерная оболочка является термодинамически устойчивой.

**Структура полимерной оболочки в полимеризационно модифицированном наполнителе.** Полученные результаты, наряду с данными по термодинамике адсорбции ПБМА из его растворов на аппретированном аэросиле [7], позволяют высказать некоторые соображения относительно структуры полимерной оболочки. Так, положительные значения энталпии адгезии свидетельствуют о том, что на разрыв связей между звеньями цепи полимера и частицами наполнителя затрачивается теплоты больше, чем выигryвается при взаимодействии цепей полимера с наполнителем.

По-видимому, это происходит потому, что при малых  $\omega_{ПБМА}$  число контактов между полимером и наполнителем невелико, и цепь, привитая одним концом к поверхности наполнителя, расположена на этой поверхности в свернутой конформации. При этом звенья цепи в основном взаимодействуют друг с другом. Положительные значения  $T\Delta S$  говорят о том, что расположение звеньев в этих конформациях беспорядочно. По мере увеличения массовой доли полимера число контактов звеньев с поверхностью возрастает и структура оболочки упорядочивается, что сопровождается за-

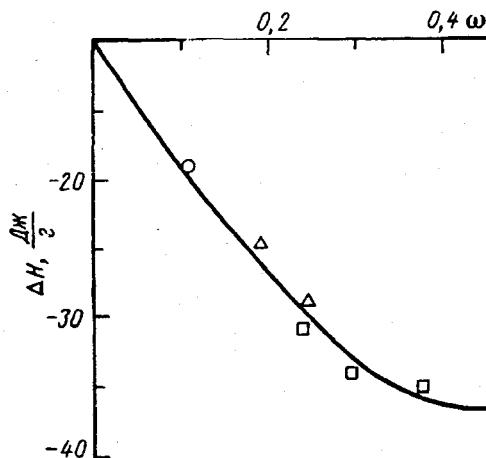


Рис. 5

кономерным уменьшением энталпии и энтропии адгезии. Из данных рис. 1 следует, что энталпия адгезии достигает насыщения и, по-видимому, отвечает полному покрытию поверхности наполнителя полимерной оболочкой. Аналогичные данные были получены ранее для взаимодействия наполнителя с полимерной оболочкой на основе ПВХ и его сополимеров [9].

Таким образом, можно предположить, что структура полимера, находящегося в привитой оболочке, отличается от структуры того же полимера, полученного обычным способом, что согласуется с общепринятыми представлениями о структуре граничных слоев [10].

Чтобы убедиться в отличии структуры привитой оболочки от структуры ПБМА, синтезированного из мономера в отсутствие наполнителя, были определены теплоты растворения в ХФ оболочек ПБМА, отделенных от поверхности наполнителя.

Отделение оболочки ПБМА от аппретированного аэросила производили путем обработки образцов 40%-ной плавиковой кислотой. При этом происходило растворение аэросила, а нерастворившийся ПБМА выпадал в осадок, который промывали водой, растворяли в ацетоне, переосаждали в этанол и сушили до постоянной массы. Для сравнения была определена теплота растворения обычного ПБМА, специально обработанного таким же способом, что и оболочки.

Обработка плавиковой кислотой, ацетоном и спиртом не оказывала существенного влияния на величину теплоты растворения ПБМА. Она оставалась равной  $-35,5 \pm 0,7$  Дж/г и, как следует из рис. 5, отличалась от энталпии растворения в ХФ отделенного от наполнителя полимера. Менее отрицательные значения теплоты растворения оболочки свидетельствуют о том, что молекулярная упаковка полимера в оболочке более плотная, чем в полимере, синтезированном обычным способом.

Теплоты взаимодействия полимеризационно модифицированного наполнителя с полимерной матрицей. Эта часть работы состояла в изучении композиций, полученных введением полимеризационно модифицированного наполнителя в жидкий ПВА с последующей его полимеризацией. При этом во всех случаях содержание наполнителя составляло 10 мас.%. По тому же термохимическому циклу, что приведен выше, были измерены теплоты взаимодействия с хлороформом ПБМА, полимеризационно модифицированных наполнителей и композиций на их основе. По уравнению, аналогичному уравнению (3), рассчитаны теплоты взаимодействия полимерной оболочки с матрицей.

Поскольку поверхность наполнителя покрыта ПБМА, можно было ожидать нулевого теплового эффекта этого взаимодействия поверхности с ПБМА. Однако при содержании ПБМА в образце полимеризационно модифицированного наполнителя  $\omega_2 > 0,2$ , когда аппретированный наполнитель полностью покрыт привитой полимерной оболочкой, тепловой эффект взаимодействия последней с матрицей несколько отличается от нуля и составляет  $\sim 2$  Дж/г. Это, по-видимому, обусловлено особенностями структуры привитой полимерной оболочки.

Если природа привитой оболочки и матрицы разная, то они в принципе могут взаимодействовать друг с другом с любым по величине и знаку тепловым эффектом. Варьируя химическую природу полимерной матрицы и оболочки и степень покрытия полимером поверхности наполнителя, можно существенно изменять величины адгезионного взаимодействия компонентов на границе раздела фаз, достигая их оптимальных значений, определяющих лучшие физико-механические свойства наполненных материалов [11].

Термодинамический подход, примененный в статье, может быть использован как метод определения массовой доли полимера в образце, что важно, в частности, при капсулировании.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оленин А. В., Христюк А. Л., Галубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25, № 2. С. 423.
2. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 3. С. 655.
3. Тагер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. А., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Гузеев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.//Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29, № 10. С. 754.
4. Тагер А. А. Физическая химия полимеров. 2-е изд. М., 1968. 536 с.
5. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer — Polymer Miscibility. N. Y., 1979.
6. Killmann E.//Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 864.
7. Тагер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. А.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32, № 7. С. 488.
8. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.
9. Yushkova S. M., Tager A. A.//Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 29. P. 315.
10. Дипатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 343 с.
11. 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,  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
18.02.91

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

S. M. Yushkova, A. A. Tager, L. V. Adamova,  
V. P. Zubov, A. V. Olenin

### THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF COMPONENTS IN POLYMERIZATION-FILLED SYSTEMS ON THE BASE OF (METH)ACRYLATES AND AEROSIL

#### Summary

Model samples of aerosil with preliminary finished surface polymerization-modified with (meth)acrylates with given length and density of grafted polymer chains have been studied. From thermodynamic cycles the enthalpies, Gibbs energies, entropies of adhesion of the grafted polymer layer to the finished surface and to the polymer matrix are calculated. On the base of obtained thermodynamic results the coiled conformations of grafted polymer chains and difference of the structure of the polymer layer from the structure of the polymer synthesized without a filler are assumed. Therefore the heat effect of the interaction of such polymerization-modified filler with the polymer matrix of the same nature is not equal to zero. Obtained thermodynamic data are discussed in the combination with the data on absorption of (meth)acrylates from their solutions on aerosil and the data on thermodynamics of interaction of components of filled systems.