

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 11

УДК 678.01 : 53 + 678.744

### АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕКЛЕ

Т. М. Полонский, И. И. Малеев, М. Н. Солтыс,  
М. Д. Опайнич

Высокомолекулярные вещества, часто применяющиеся как защитные покрытия, приходят в непосредственное соприкосновение с твердой поверхностью. Они применяются также в сочетании с различного рода наполнителями, которые улучшают их физико-механические свойства. В связи с этим вопрос о взаимодействии макромолекул с твердой поверхностью вызывает интерес. Одним из методов исследования этого взаимодействия является адсорбция макромолекул на твердой поверхности из разбавленных растворов. Изучение адсорбции высокомолекулярных соединений в ряде случаев позволяет судить о межфазном взаимодействии полимер — твердое тело, что может быть положено в основу рационального выбора компонентов при изготовлении композиционных материалов.

Адсорбция полимеров на твердой поверхности отличается рядом особенностей, обусловленных спецификой строения и поведения макромолекул в растворе. Так, при адсорбции макромолекул в ряде случаев наблюдается сложная зависимость, связанная с величиной молекулярного веса полимера и температурой, не свойственная физической адсорбции низкомолекулярных веществ [1]. В связи с этим представляло интерес изучить влияние некоторых факторов, в особенности строения полимерной цепи, на процесс адсорбции из разбавленных растворов на стеклянной поверхности.

Объектами исследования были выбраны высокомолекулярные вещества, полученные из мономеров, которые являются членами гомологического ряда нормальных эфиров акриловой кислоты. Полимеры получали путем латексной полимеризации в присутствии персульфата калия (инициатор) и натриевой соли дигидрофталоцислоты (эмulsификатор) при 50°. Таким путем были синтезированы полиметилакрилат, полиэтилакрилат, полипропилакрилат, полибутилакрилат. С целью получения полиметилакрилата различного молекулярного веса процесс полимеризации проводили указанным способом при разных температурах: 30, 50, 60°, а также путем полимеризации в растворе ацетона при 50° в присутствии перекиси бензоила.

В качестве адсорбента использовали измельченное стекло щелочного состава, удельную поверхность которого определяли при помощи светового микроскопа с использованием объект- и окулярмикрометра, а также путем седиментационного анализа. Средняя величина удельной поверхности, определенная этими способами, составила  $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Адсорбционные опыты проводили в запаянных ампулах. В ампулы вносили 10 г стекла и добавляли 15 мл толуольного раствора полимера определенной концентрации. Запаянные ампулы помещали в терmostатированный вибрационный аппарат, температуру в котором поддерживали  $25 \pm 0,1^\circ$ . После достижения адсорбционного равновесия раствор от адсорбента отделяли центрифугированием. Размер ампул был подобран таким образом, чтобы центрифугирование можно было проводить в запаянных ампулах. Наблюдение за адсорбционным процессом проводили путем периодического определения относительной вязкости раствора. Определение равновесной концентрации проводили методом сухого остатка.

Данные по изменению относительной вязкости раствора в процессе адсорбции полиметилакрилата приведены на рис. 1.

Изменение относительной вязкости наиболее интенсивно происходит в начальный период адсорбции. Полученная зависимость дает основание предполагать, что адсорбционное равновесие достигается через 4 часа после начала опыта. В своих последних работах по адсорбции макромолекул на твердых поверхностях Зильберберг [2, 3] высказывает опасения, что в ряде исследований адсорбционное равновесие не было достигнуто. При достижении кажущегося равновесия возможны процессы на поверх-

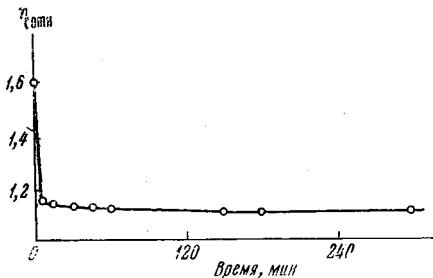


Рис. 1

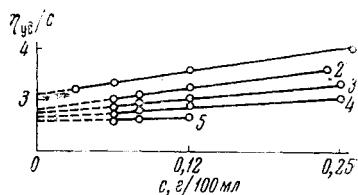


Рис. 2

Рис. 1. Изменение относительной вязкости 0,25%-ного толуольного раствора полиметилакрилата в процессе адсорбции

Рис. 2. Изменение приведенного числа вязкости раствора полиметилакрилата в процессе адсорбции:

1 — приведенное число вязкости толуольного раствора полиметилакрилата до адсорбции, 2 — после адсорбции в течение суток, 3 — после адсорбции в течение 2 суток, 4 — 4 суток, 5 — 6 суток

ности адсорбента, связанные с замещением низкомолекулярных фракций на более высокомолекулярные [4]. Фриш, Хельман и Лундберг [5] указывают, что для достижения равновесия при адсорбции полистирола на саже требуется около 10 суток. Поэтому нами были проведены опыты по более детальному исследованию процесса достижения адсорбционного равновесия. Для этого проводили измерение приведенного числа вязкости неадсорбированной части полимера (рис. 2).

Результаты, полученные при измерении приведенного числа вязкости неадсорбированной части полимера, указывают, что, несмотря на кажущееся адсорбционное равновесие, процесс замещения низкомолекулярных фракций на более высокомолекулярные продолжается в течение длительного времени. Поэтому в наших опытах для достижения адсорбционного равновесия было выбрано время 7 суток.

**Влияние обработки поверхности адсорбента.** Известно, что степень увлажнения поверхности адсорбента в значительной мере влияет на его адсорбционную способность. Влияние воды на процесс адсорбции полимеров рассматривалось рядом авторов [4, 6, 7].

Нами проводилась адсорбция полиметилакрилата на воздушно-сухом стеклянном порошке, предварительно прогретом при 400° в течение 5 час. в вакууме ( $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 3.

Термическая обработка адсорбента уменьшает количество адсорбированного полимера. Это уменьшение, по-видимому, связано с удалением адсорбированной влаги с поверхности стекла. Адсорбированная на поверхности стекла вода при адсорбции полимера частично переходит в раствор, вследствие чего понижается растворимость полимера, что обуславливает повышение его адсорбции [8]. При термической обработке возможны также структурные изменения поверхности стекла [9].

**Влияние молекулярного веса полимера.** Вопрос о влиянии молекулярного веса на адсорбцию полимеров является предметом длительной дис-

куссии. Это, очевидно, связано с тем, что в ряде случаев существует оптимальная величина молекулярного веса, при которой адсорбция максимальна. При исследовании влияния молекулярного веса нами были выбраны образцы полиметилакрилата различной степени полимеризации. Изотермы адсорбции полиметилакрилата различного молекулярного веса приведены на рис. 4.

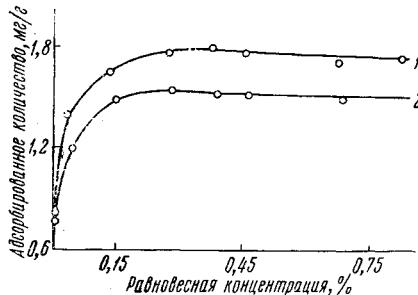


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы адсорбции полиметилакрилата на стекле:

1 — воздушно-сухом, 2 — подвергнутом термической обработке

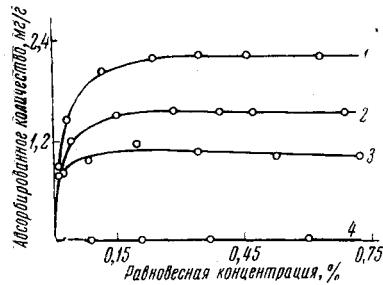


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы адсорбции полиметилакрилата различного молекулярного веса:

1 —  $5,66 \cdot 10^6$ , 2 —  $6,42 \cdot 10^6$ , 3 —  $9,5 \cdot 10^6$ , 4 —  $2,1 \cdot 10^4$

Полученные результаты показывают, что увеличение молекулярного веса полимера приводит к уменьшению адсорбционной емкости адсорбента. Однако полиметилакрилат сравнительно низкого молекулярного веса практически не адсорбируется в заданных условиях. Эти данные подтверждают мнение о наличии максимума на кривой зависимости величины адсорбции от молекулярного веса. Такая зависимость обусловлена сложным механизмом взаимодействия макромолекул с твердой поверхностью. Величина адсорбции зависит как от конформации макромолекулы, так и от характера взаимодействия всех компонентов адсорбционной системы.

При внесении адсорбента в раствор полимера сравнительно низкой концентрации, в первую очередь поверхность адсорбента покрывается молекулами растворителя, затем происходит замещение молекул растворителя макромолекулами. С увеличением размера макромолекул вероятность перехода их на поверхность адсорбента уменьшается. Однако вызывает интерес тот факт, что полиметилакрилат сравнительно низкого молекулярного веса, как отмечалось выше, практически не адсорбируется в заданных условиях.

**Влияние гибкости полимерной цепи.** С целью исследования влияния гибкости полимерной цепи на процесс адсорбции были получены изотермы адсорбции полиметилакрилата, полиэтилакрилата, полипропилакрилата и полибутилакрилата, которые приведены на рис. 5.

Как видно из приведенных результатов, величина алкильного радикала макромолекул полиэфиров акриловой кислоты в значительной степени влияет на адсорбцию. Увеличение алкильного радикала приводит к уменьшению адсорбции полимера. В случае полибутилакрилата адсорбция прак-

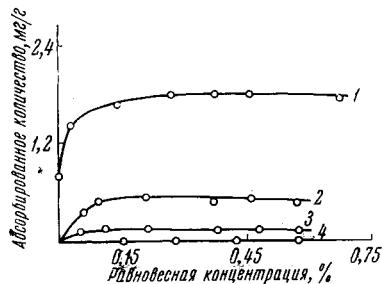


Рис. 5. Изотермы адсорбции полиэфиров акриловой кислоты на стекле:

1 — полиметилакрилат, 2 — полиэтилакрилат, 3 — полипропилакрилат, 4 — полибутилакрилат

тически отсутствует. Уменьшение количества адсорбированного полимера, по-видимому, обусловливается уменьшением гибкости полимерной цепи за счет возрастания потенциального барьера внутреннего вращения. Эта зависимость подтверждает представление о том, что макромолекулы связываются с поверхностью адсорбента отдельными звеньями, простираясь петлями в раствор. Понижение гибкости основной цепи приводит к уменьшению количества адсорбированных звеньев полимерной молекулы.

### Выводы

1. Исследовалась адсорбция полиметилакрилата, полиэтилакрилата, полипропилакрилата и полибутилакрилата к стеклянной поверхности.
2. Показано, что при адсорбции полиметилакрилата наблюдается изменение приведенного числа вязкости неадсорбированной части полимера в течение длительного времени.
3. Показано, что термическая обработка поверхности приводит к уменьшению адсорбционной емкости адсорбента.
4. Отмечено уменьшение величины адсорбции с увеличением алкильного радикала в макромолекуле полиэфира. Зависимость величины адсорбции от молекулярного веса полиметилакрилата проходит через максимум.

Львовский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
20 VIII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Patait, E. Killmann, C. Schiebenerg, Fortschr. Hochpolymer Forsch., **3**, 332, 1965; Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., **27**, 217, 1965.
2. A. Silberberg, J. Phys. Chem., **66**, 1872, 1962.
3. A. Silberberg, J. Phys. Chem., **66**, 1884, 1962.
4. I. M. Kolthoff, A. Kahn, J. Phys. Colloid. Chem., **54**, 251, 1950.
5. H. L. Frisch, M. Y. Hellman, J. L. Lundberg, J. Polymer Sci., **38**, 441, 1959.
6. J. Jellinek, G. Hobden, J. Polymer Sci., **11**, 365, 1953.
7. M. C. Brooks, R. M. Badger, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4384, 1950.
8. J. Jellinek, G. Hobden, J. Polymer Sci., **14**, 583, 1954.
9. R. R. Stromberg, G. M. Kline, Plastics, **11**, 245, 1961.

### ABSORPTION OF POLYACRYLIC ESTERS ON GLASS

*T. M. Polonskii, I. I. Maleev, M. N. Soltys, M. D. Opainich*

#### Summary

The amount of adsorbed normal ester of polyacrylic acid on glass powder has been shown to decrease with increase of the length of the side alkyl group. At polymethylacrylate adsorption from toluene solution for the long period of time the intrinsic viscosity of the unadsorbed polymer is changed. Thermal treatment of the glass brings the decrease of its adsorption capacity. The dependence of adsorption on the molecular weight passes through maximum.