

УДК 678.674:678.01:53

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ
ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ

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

Переход длинных цепных молекул из растворов на твердую поверхность при адсорбции высокомолекулярных соединений зависит от ряда факторов: природы поверхности адсорбента, термодинамических свойств растворителя, температуры, молекулярного веса полимера и его химической природы [1—5]. Существенное влияние на адсорбцию оказывает химическое строение полимерной цепи, определяющее ее гибкость. Наличие в растворе гибких макромолекул придает исследуемой системе ряд специфических свойств, которые не наблюдаются при адсорбции молекул низкомолекулярных соединений. Процесс адсорбции высокомолекулярных соединений осложняется тем, что находящиеся в растворе макромолекулы принимают множество различных конформаций, определяющих размеры макромолекулярного клубка. Необходимо отметить также, что форма и размеры клубка непрерывно изменяются в процессе адсорбции в результате изменения концентрации раствора. Следовательно, величина адсорбции должна зависеть от гибкости полимерной цепи, характеризующейся величиной энергетического барьера.

Изучение адсорбции полимеров, полученных из мономеров, относящихся к одному гомологическому ряду, дает возможность определить влияние гибкости полимерной цепи на процесс перехода макромолекул на твердую поверхность. Исследование адсорбции полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислоты — полиметилакрилата (ПМА), полиэтилакрилата (ПЭА), полипропилакрилата (ППА), полибутилакрилата (ПБА), полиметилметакрилата (ПММА), полиэтилметакрилата (ПЭМА), полипропилметакрилата (ППМА), полибутилметакрилата (ПБМА) и полиамилметакрилата (ПАМА) проводили из толуольного раствора на окиси алюминия и стекле при температуре 25° по методике, описанной в [6]. Удельная поверхность адсорбентов, определенная по адсорбции стеариновой кислоты из бензольного раствора, для Al_2O_3 составляла $36 \text{ м}^2/\text{г}$, для стекла — $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы полимеров получены нами путем полимеризации мономеров сусpenзионным и латексным способами. Это дало возможность получить полимеры в широком диапазоне молекулярных весов. Полученные полимеры были очищены путем двукратного переосаждения их из ацетоновых растворов.

Сначала исследовали влияние молекулярного веса на адсорбцию полимеров на поверхности окиси алюминия. Зависимость адсорбции ПМА и ПММА от величины молекулярного веса приведена на рис. 1.

Для исследуемых полимеров наблюдается уменьшение количества адсорбированного вещества с ростом молекулярного веса. В случае метилового эфира метакриловой кислоты эта зависимость имеет линейный характер в широком диапазоне молекулярных весов. Для метилового эфира акриловой кислоты наблюдается значительное различие между величинами адсорбции низко- и высокомолекулярных образцов.

С целью установления зависимости величины адсорбции от величины алкильного радикала, определяющего гибкость макромолекул эфиров ак-

риловой и метакриловой кислоты, исследовали растворы полимеров, обладающие приблизительно одинаковой характеристической вязкостью.

Ниже приведены значения $[\eta]$ полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот (растворитель — толуол, температура измерения — 30°)

Полимер	ПМА	ПЭА	ППА	ПБА	ПММА	ПЭМА	ППМА	ПБМА	ПАМА
$[\eta]$	2,6	3,7	5,0	4,2	3,0	4,6	5,0	6,4	6,0

Для определения максимального количества адсорбированного полимера были получены изотермы адсорбции, которые приведены на рис. 2.

Полученные изотермы имеют крутую начальную ветвь, что обычно

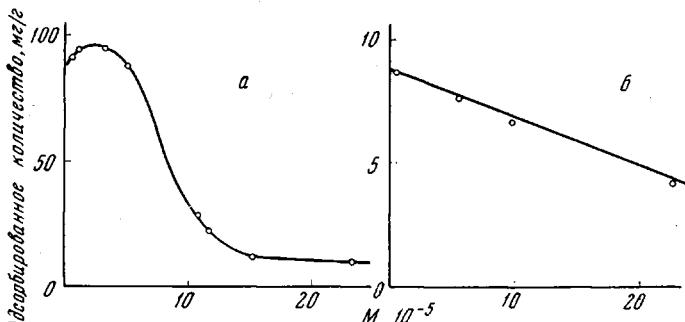


Рис. 1. Зависимость величины равновесной адсорбции от молекулярного веса полиметилакрилата (а) и полиметилакрилата (б) (адсорбент Al_2O_3)

наблюдается при адсорбции полимерных веществ. Резкий излом изотермы адсорбции особенно заметен у полиэфиракрилатов, адсорбция которых значительная, более плавный — в случае адсорбции полизифирметакрилатов на окиси алюминия и стекле. Такие изотермы адсорбции в общем виде можно записать следующим образом

$$\Gamma(x) = \begin{cases} c_0 & \text{при } x = 0 \\ f(x) & \text{при } 0 \leq x \leq a \\ B & \text{при } a \leq x, \end{cases}$$

где $\Gamma(x)$ — количество адсорбированного полимера; c_0 — концентрация полимера в растворе до адсорбции; x — равновесная концентрация; $f(x)$ — зависимость количества адсорбированного полимера от равновесной концентрации при переходе к насыщению (средний участок изотермы); B — величина адсорбции при насыщении; a — минимальная равновесная концентрация, при которой наблюдается насыщение поверхности адсорбента. Адсорбируемость полимеров в данных условиях можно характеризовать величиной B . Интересно отметить, что с увеличением B область переходного участка изотермы к насыщению уменьшается.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что изменения в строении полимерной цепи, связанные с увеличением алкильного радикала в макромолекуле полизифиракрилатов, значительно влияют на величину адсорбции. При адсорбции на окиси алюминия величина B изменяется в широких пределах. В данных условиях наблюдается очень большое различие в количестве адсорбированного вещества для двух исследуемых полимеров. Если при адсорбции полизифирметакрилатов величина B составляет 17 мг/г, то в случае полизифиракрилатов эта величина доходит до 100 мг/г. Такое различие в количестве адсорбированного полимера обусловлено тем, что в отличие от полизифиракрилатов у производных метакриловой кислоты в α -положении находится водород, который вследствие невысокого потенциального барьера внутреннего вращения дает возможность сравнительно легко переходить из одной конформации в другую, повышая тем самым гибкость полимерной цепи.

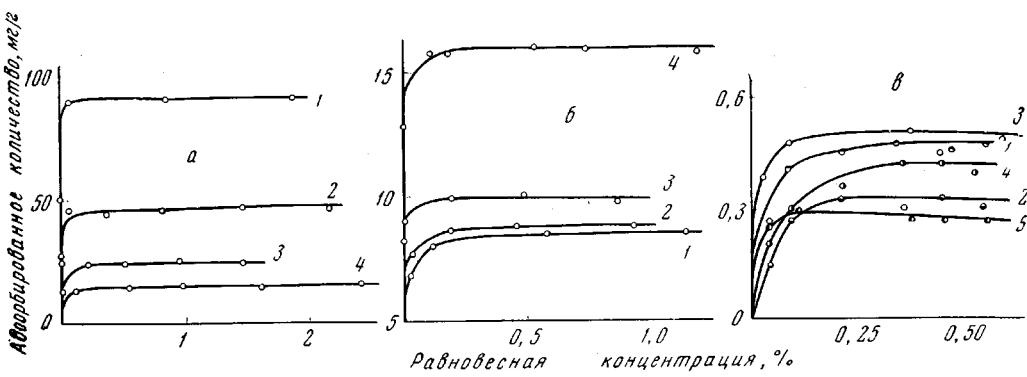


Рис. 2. Изотермы адсорбции полимеров эфиров:

а — акриловой кислоты на Al_2O_3 ; 1 — ПММА; 2 — ПЭА; 3 — ППА; 4 — ПВА; б, в — метакриловой кислоты на Al_2O_3 (б) и на стекле (в); 1 — ПММА; 2 — ПЭМА; 3 — ППМА; 4 — ПВМА; 5 — ПАМА

У производных метакриловой кислоты в α -положении находится метильная группа, которая приводит к повышению жесткости полимерной цепи. Такое изменение в строении полимерной цепи естественно сказывается на величине адсорбции. С повышением жесткости полимерной цепи количество адсорбированного полимера уменьшается. Уменьшение количества адсорбированного полимера при переходе от полиэфиракрилатов к полиэфирметакрилатам наблюдается также при адсорбции на стеклянной поверхности (см. рис. 2, в). Адсорбция полимеров эфиров акриловой кислоты в аналогичных условиях приведена в [6].

Особенный интерес представляет зависимость величины адсорбции от длины бокового алкильного радикала. Увеличение длины бокового алкильного радикала полиэфиракрилатов приводит к повышению потенциального барьера внутреннего вращения, что способствует понижению равновесной термодинамической гибкости цепи. Поэтому такие полимеры как ППА, ПВА в результате повышенной жесткости цепи имеют пониженные значения величины адсорбции по сравнению с ПММА. Необходимо отметить, что такой зависимости в ряду полимеров эфиров метакриловой кислоты не наблюдается. При адсорбции на окси алюминия с увеличением бокового алкильного радикала количество адсорбированного полимера при насыщении увеличивается. При адсорбции тех же полимеров на стекле эта зависимость так четко не проявляется, что, по-видимому, обусловлено низкой величиной адсорбции.

Наличие метильной группы в α -положении у полиэфирметакрилатов способствует увеличению гибкости полимерной цепи при переходе от ПММА к ПВМА. Такая зависимость подтверждается экспериментальными данными по измерению среднеквадратичного расстояния между концами полимерной цепи методом светорассеяния и измерением вязкости растворов [7], а также исследованием времен релаксации дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь [8]. Увеличение гибкости полимерной цепи полиэфирметакрилатов при увеличении длины бокового алкильного радикала довольно трудно объяснить на основе стереохимических представлений. Такая зависимость, по-видимому, обусловлена тем, что метильная группа в α -положении создает препятствие для ориентации эфирной группы, что понижает потенциальную энергию взаимодействия при внутреннем вращении. Таким образом, изменение характера внутренней подвижности в цепи полиэфирметакрилатов существенным образом сказывается на адсорбционном взаимодействии. Полученные данные указывают, что в исследуемых системах наблюдается определенная корреляция между величиной адсорбции и гибкостью полимерной цепи.

Известно, что макромолекулы взаимодействуют с поверхностью адсорбента только отдельными сегментами [9, 10]. Остальные сегменты макромолекулы находятся в растворе и связаны валентными углерод-углеродными связями с сегментами, фиксированными на твердой поверхности. Прочная связь с твердой поверхностью образуется только в том случае, когда на поверхность адсорбента переходит несколько сегментов. Вероятность увеличения количества сегментов, связанных с поверхностью адсорбента, зависит от гибкости полимерной цепи. Увеличение числа контактов макромолекула — твердая поверхность приводит к общему увеличению количества адсорбированного полимера. Кроме того, увеличение гибкости и внутренней подвижности полимерной цепи способствует изменению формы макромолекулы непосредственно в адсорбционном слое, что в свою очередь приводит также к увеличению адсорбции.

Выводы

1. Исследована адсорбция из толуольного раствора ряда полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислоты на окси алюминия и стекле. Установлено, что количество адсорбированного полимера в случае полиэфир-акрилатов значительно выше, чем соответствующих полиэфирметакрилатов.

2. Исследование адсорбции полиметилакрилата и полиметилметакрилата различного молекулярного веса показало, что с ростом молекулярного веса количество адсорбированного полимера уменьшается.

3. При адсорбции полиэфирацрилатов количество адсорбированного полимера уменьшается с увеличением алкильного радикала, в то время как при адсорбции полиэфирметакрилатов наблюдается противоположная зависимость, что связано со специфическим влиянием метильной группы на внутреннюю подвижность полимерной цепи.

4. Установлено наличие определенной корреляции между величиной адсорбции и гибкостью полимерной цепи исследуемых полиэфирацрилатов.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступила в редакцию
2 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Богачева, А. В. Киселева, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 27, 656, 1965.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 217, 1965.
3. F. Patat, L. Estupinan, Makromolek. Chem., 49, 182, 1961.
4. F. Patat, C. Schliebener, Makromolek. Chem., 44—46, 643, 1961.
5. R. R. Stromberg, G. M. Kline, Mod. Plast., 38, 123, 1961.
6. Т. М. Полонский, И. И. Малеев, М. Н. Солтыс, М. Д. Опанич, Высокомолек. соед., 8, 1901, 1966.
7. S. N. Chinali, R. A. Guzzi, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
8. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404, 1961.
9. E. Jeuckel, B. Rumbach, Z. Elektrochem., 55, 612, 1951.
10. R. R. Stromberg, E. Passaglia, D. J. Tutas, J. Research NBC, 67A, 431, 1963.

SOME FEATURES OF POLYESTERACRYLATES ADSORBTION

I. I. Maleev, T. M. Polonskii, M. N. Soltys

Summary

Sorption of some polyacrylates and polymethacrylates on aluminium oxide and dispersed glass from toluene solutions has been studied. Amount of the adsorbed polymer decreases with molecular weight. The amount of absorbed polymer is higher in case of polyacrylates than in case of polymethacrylates, it decreases with length of alkyl radical for polyacrylates and visa versa for polymethacrylates due to specific effect of methyl group on internal molecular motion in polymer chain. Correlation between sorption and chain flexibility has been observed.