

О СВОЙСТВАХ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

В. В. Лаврентьев, М. М. Горшков, И. В. Воронин

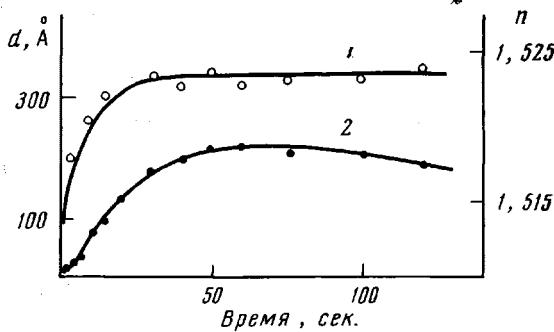
Важность явления адсорбции полимеров на твердых поверхностях общеизвестна. Многочисленные исследования этого явления проводили обычно на высокодисперсных частицах типа цеолитов, аэросилов и т. п. Это вносит в результаты исследований различные артефакты из-за механического заклинивания макромолекул в порах, преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций и т. д. Аномально высокие значения адсорбции объясняют тем, что даже из разбавленных растворов на поверхность переходят надмолекулярные образования [1], либо происходит многослойная адсорбция [2]. При этом принимают на основании косвенных методов, что плотность адсорбционного слоя меньше [3] или, по крайней мере, равна объемной [4]. Относительно конформаций цепей на поверхности имеются различные мнения, изложенные в работах [5, 6].

Одним из прямых и высокочувствительных методов исследования адсорбции является эллипсометрия [7]. С помощью этого метода мы исследовали адсорбцию полиметилакрилата (ПМА) на установке, собранной на основе гониометра ГС-5 [8].

Молекулярный вес ПМА равнялся $1,5 \cdot 10^5$. Адсорбцию полимера проводили на окисленной поверхности кремния, полированного химико-динамическим методом. Образцы кремния после тщательной очистки погружали на различное время в раствор ПМА в бензole ($c=0,1\%$) и сушили на воздухе в течение 20 мин. Затем на образцах определяли эллипсометрические параметры Δ и Ψ , по которым находили толщину d и показатель преломления n с помощью nomogramm для двухслойных систем, рассчитанных на ЭВМ «Мир». После этого образцы вакуумировали при давлении $0,01 \text{ torr}$ и температуре $\sim 90^\circ$ в течение 30 мин. и вновь измеряли Δ и Ψ . Результаты измерений в пределах ошибок не отличались от предыдущих, что указывает на практически полное отсутствие молекул растворителя в адсорбированном слое полимера.

Плотность адсорбционного слоя полимера выше плотности полимера в объеме, причем отжиг при 90° в течение одного часа не изменяет величины этой плотности. Это означает, что адсорбционный слой обладает довольно стабильной структурой. Причиной этого, по-видимому, является значительное влияние силового поля твердой поверхности. Факт увеличения плотности адсорбционного слоя по сравнению с объемом можно объяснить тем, что на твердой поверхности макромолекулы имеют преимущественно плоские конформации. Доля этих конформаций падает с увеличением времени адсорбции.

Как видно из рисунка, плотность и толщина адсорбционного слоя достигают своих предельных значений при различных временах адсорбции. Плотность нарастает со временем медленнее. Этот интересный факт можно объяснить изменением конформации адсорбированных молекул полимера [9]. С увеличением времени адсорбции свыше 50 сек. (рисунок)



Зависимость d (1) и n (2) адсорбционных слоев от продолжительности адсорбции

толщина адсорбционного слоя перестает возрастать со временем, а плотность даже несколько снижается. Факт постоянства толщины адсорбционного слоя согласуется с результатами [9], а выяснение причины уменьшения плотности, хотя и незначительное, требует специального изучения.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Малинскому за обсуждение полученных результатов.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
20 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

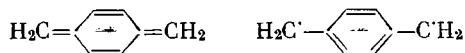
1. Ю. С. Липатов, Н. Г. Перышкина, Л. М. Сергеева, Докл. АН БССР, 6, 42, 1962.
2. F. Patat, C. Schliebener, Makromolek. Chem., 44—46, 643, 1961.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Докл. АН БССР, 8, 594, 1964.
4. F. Jenkel, B. Rumbach, Z. Elektrochem., 55, 612, 1951.
5. A. Silberberg, J. Phys. Chem., 66, 1872, 1962.
6. J. Koral, R. Ulman, F. Eirich, J. Phys. Chem., 62, 541, 1958.
7. P. Peyser, D. Tutas, R. Stromberg, J. Polymer Sci., 5, A-1, 653, 1967.
8. М. М. Горшков, Зарубежная радиоэлектроника, 1970, № 10, 97.
9. R. Stromberg, D. Tutas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., 69, 3955, 1965.

УДК 541.64:543.422.4:547.538

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-КСИЛИЛЕНА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

C. Н. Новиков, И. Е. Карадаш, А. Н. Праведников

Поли-*n*-ксилилен обычно получают пиролизом *n*-ксиола в вакууме при температурах $\sim 1000^\circ$ [1]. Предполагается, что пиролиз *n*-ксиола приводит к возникновению нестабильного мономера — *n*-ксилилена, превращающегося при охлаждении в высокополимерный продукт. В принципе можно себе представить две формы существования молекулы *n*-ксилилена — хиноидную и бирадикальную



Теоретические расчеты по методу МО показали, что хиноидная структура энергетически стабильнее на 10 ккал/моль [2]. Однако экспериментальных данных о структуре *n*-ксилилена не имеется, что, очевидно, связано с трудностями исследования нестабильных соединений.

Можно было ожидать, что метод низкотемпературной спектроскопии позволит получить информацию как о структуре *n*-ксилилена, так и о превращениях, происходящих с *n*-ксилиленом при полимеризации.

Экспериментальная часть

n-Ксилилен получали пиролизом 2,2-*n*-циклофана (ПЦФ) при остаточном давлении $<10^{-3}$ тор и 400° . Конструкция кюветы для спектральных измерений в ИК-области (рис. 1) позволяет улавливать продукты пиролиза ПЦФ на охлажденной пластине из КBr, закрепленной в медном держателе, или на кварцевом окне (при измерении в УФ-области). Кюветы охлаждали жидким азотом. Минимальная температура пластины КBr составляет -180° , а кварцевого окна -195° . ИК-спектры записывали на спектрометре Perkin — Elmer, электронные — на спектрофотометре Shimadzu MPS-50L.