

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541(64+183)

АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА АЭРОСИЛЕ

*К. К. Калниныш, А. Н. Красовский, Б. Г. Беленъкий,
Г. А. Андреева*

Изучена адсорбция ПММА из разбавленных растворов CCl_4 , бутилхлорида (БХ) и дихлорэтана (ДХЭ) на аэросиле методом ИК-спектроскопии. Показано, что доля связанных звеньев r полимера с поверхностью аэросила сложным образом связана с молекулярной массой M ПММА. Цепи длиной в 8–50 мономерных звеньев занимают на поверхности плоскую конформацию ($r=0,85$). В промежуточной области $M=5 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ наблюдается резкое падение r . При $M > 10^5$ макромолекулы на поверхности состоят, по-видимому, из плоских участков в несколько десятков звеньев и петель такой же длины ($r=0,4$ – $0,5$). При смене растворителей разного термодинамического качества наблюдается гистерезис, который объясняется значительным временем жизни конформации макромолекул на поверхности адсорбента. Введение конкурирующего за центры взаимодействия с поверхностью растворителя позволяет регулировать величину r .

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по адсорбции ПММА [1–6] и его сополимеров [5] на аэросиле, силикагеле, графитированной саже и других адсорбентах. Адсорбционными и спектральными методами было показано, что полимеры значительно сильнее взаимодействуют с поверхностью твердых тел, чем их низкомолекулярные аналоги, причем, согласно данным ИК-спектроскопии [1, 2] и эллипсометрии [7], адсорбированные макромолекулы в случае сильных взаимодействий приобретают плоские конформации.

Вместе с тем адсорбция полимеров определяется множеством факторов, таких, как природа растворителя, из которого ведется адсорбция полимера, температурные условия, химическое строение полимера и поверхности, каждый из которых еще недостаточно изучен. Теоретическое рассмотрение адсорбции приводит к некоторым полезным результатам [8–11], например, к выражению, связывающему долю контактирующих с поверхностью звеньев полимерной цепи с молекулярной массой M полимера [8], однако целый ряд экспериментальных зависимостей еще не поддается достаточно полной теоретической интерпретации.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция ПММА на аэросиле с помощью экспериментальной методики, представляющей один из вариантов методики Фонтаны [1]. Основное внимание в работе удалено рассмотрению влияния молекулярной массы полимера на долю связанных с поверхностью звеньев макромолекул, а также эффектов, вызванных действием растворителя.

ПММА получали радикальной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии перекиси бензоила и разделяли на ряд узких фракций дробным осаждением из раствора ПММА в бензole метанолом. Средние молекулярные массы определяли методами вискозиметрии и светорассеяния, а также с помощью ГПХ. По данным ГПХ отношение M_w/M_n для большинства фракций не превышало 1,5 (табл. 1).

ИК-спектры записывали на спектрофотометре DS-301 (Япония) в области 1600–4000 см^{-1} . В качестве адсорбента использовали непористый аэросил с удельной по-

верхностью 175 $\text{м}^2/\text{г}$. Согласно данным работы [12], поверхность аэросила, представляющего собой совокупность квазисферических частиц диаметром 100–200 Å, покрыта гидроксильными группами со средней концентрацией 5 OH-групп на 100 Å². Адсорбент диспергирували в растворе с помощью мешалки, а затем смешивали с раствором полимера и после 10 мин. экспозиции заливали в рабочую кювету. Компенсация поглощения аэросила в области 1600–2000 см^{-1} и растворителя достигалась посредством кюветы, заполненной гелем аэросила. Кроме указанных кювет с окнами из КВг толщины 0,5–1,0 мм в компенсационный пучок прибора ставили кювету переменной толщины с раствором полимера. С помощью последней выполняли разделение полос свободных и связанных с поверхностью групп C=O звеньев

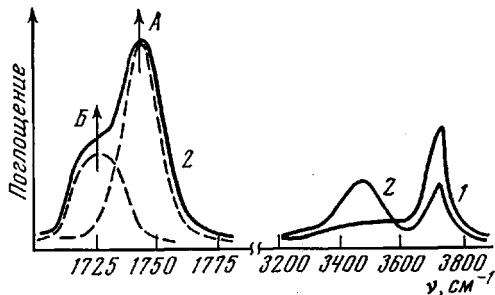


Рис. 1. ИК-спектры аэросила (1) и системы аэросил – ПММА – CCl_4 (2); условия вакуумно-сухие

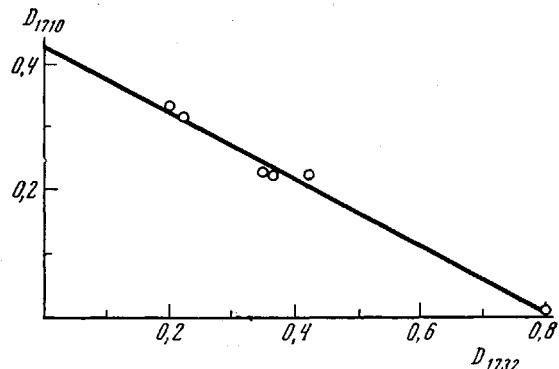


Рис. 2. Определение экстинкции полосы $\nu_{\text{C=O}}$ связанных звеньев полимера для ПММА с $M=10^4-10^6$ в ДХЭ; концентрация ПММА 5 $\text{мг}/100 \text{ мг}$ аэросила

адсорбированного полимера $\nu_1(A)$ и $\nu_2(B)$ (рис. 1). Описанная методика имела два варианта – воздушно-сухой и вакуумный. В первом случае все три компонента – полимер, растворитель и аэросил находились в воздушно-сухом состоянии и специально не обезвоживались. Во втором варианте все операции выполняли в вакуумной системе и в сухом боксе в токе аргона. Аэросил высушивали при 350–400°

Таблица 1
Молекулярно-массовые характеристики фракций ПММА *

Фракция, №	M ПММА	M_w/M_n	Фракция, №	M ПММА	M_w/M_n
1	800	1,1	6	10^4	1,2
2	1000	1,1	7	$2 \cdot 10^4$	1,2
3	2600	1,2	8	$5 \cdot 10^4$	1,2
4	5000	1,1	9	$6,2 \cdot 10^4$	1,3
5	7000	1,2	10	$2 \cdot 10^5$	1,5

* Полидисперсность образцов ПММА с $M=1,3 \cdot 10^5$; $8 \cdot 10^5$; $1,3 \cdot 10^6$ и 10^7 не определяли.

4 часа при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ tor. Растворитель выдерживали в ампуле над P_2O_5 в течение 1 недели и затем перегоняли на высушенный адсорбент. Компоненты смешивали и заливали в кюветы в сухом боксе. В экспериментах по замене растворителя гель аэросила центрифугировали, а затем промывали сухим растворителем.

ПММА взаимодействует с поверхностью аэросила посредством водородной связи $C=O \dots HO$, энергия которой, если оценивать ее по смещению полосы $\nu_{C=O} = 260 \text{ см}^{-1}$, составляет 3–4 ккал/моль. Величина энталпии водородной связи, полученная нами для модельной системы бутиловый эфир масляной кислоты – аэросил в среде CH_2Cl_2 в диапазоне температур $-70^\circ - +30^\circ$ составляет 3,3 ккал/моль. Таким образом, это достаточно прочное взаимодействие обеспечивает «сплющивание» макромолекулярных клубков и их фиксацию на поверхности.

Следует указать на высокочастотный сдвиг полосы $\nu_{C=O}$ при переходе от дихлорэтана (ДХЭ) к неполярному, практически не взаимодействующему с аэросилом растворителю – бутилхлориду (БХ) или CCl_4 , а также на заметное уширение полосы $\nu_{C=O}$ ПММА при адсорбции (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики полос валентных колебаний $C=O$ свободных ($\nu_{C=O}^{\text{своб}}$) и связанных ($\nu_{C=O}^{\text{связ}}$) звеньев ПММА при адсорбции полимера на аэросиле

Система	$\nu_{C=O}^{\text{своб}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}^{\text{своб}} C=O, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}^{\text{связ}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}^{\text{связ}} C=O, \text{см}^{-1}$	Растворитель
Аэросил-бутиловый эфир масляной кислоты	1733	18	1708	18	CCl_4
Аэросил – ПММА: $M=1000$	1738	26	1716	—	CCl_4
$M=5000$	1738	26	1716	33	CCl_4
$M=2 \cdot 10^5$	1738	26	1716	33	CCl_4
То же	1732	26	1710	35	ДХЭ
Фенол – ПММА, $M=2 \cdot 10^5$	1732	26	1708	26	ДХЭ

Первое обстоятельство связано с тем, что частота валентных колебаний $\nu_{C=O}$ чувствительна к диполь-дипольным взаимодействиям групп $C=O$ между собой и с растворителем. Вследствие этого сольватация звеньев ПММА относительно более полярными молекулами ДХЭ приводит к понижению частоты $\nu_{C=O}$. Уширение полосы $\nu_{C=O}$ взаимодействующих с аэросилом звеньев полимера, по-видимому, обусловлено неравноценностью водородных связей ПММА с поверхностью, поскольку в модельных условиях ПММА – фенол (табл. 2) полоса 1732 см^{-1} валентных колебаний $C=O$ при образовании водородной связи не уширяется, а испытывает лишь низкочастотный сдвиг на 24 см^{-1} .

Учет уширения полосы $\nu_{C=O}$ адсорбированного ПММА имеет важное значение при вычислении доли связанных с поверхностью звеньев полимера p . На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$ свободных звеньев ПММА (1732 см^{-1}) от оптической плотности полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$ связанных звеньев (1710 см^{-1}) для серии опытов с различным значением p .

Видно, что экстинкция первой полосы примерно в 1,5 раза выше второй, тогда

$$p = \frac{1,5D_{1710}}{1,5D_{1710} + D_{1732}} \quad (1)$$

Необходимо указать, что величины p , полученные с учетом уширения полосы $\nu_{C=O}$, оказываются несколько большими тех, которые приводятся в литературе. Погрешность определения p составляет 5 %.

Изотерма адсорбции ПММА (рис. 3, кривая 1), полученная в равновесных условиях (время сорбции 10–15 мин.), характеризуется крутым начальным участком и плато в области высоких концентраций, что согласуется с литературными данными [1, 5].

Начальный скачок изотермы адсорбции, несомненно, обусловлен полимерной природой адсорбата и кооперативностью его взаимодействия с поверхностью. С уменьшением M ПММА изотерма претерпевает изменения в основном при малых равновесных концентрациях полимера в растворе [1, 5], а именно: постепенно исчезает начальный скачок. Эти данные показывают, что молекулы ПММА большой молекулярной массы, образующие тысячи и более связей с поверхностью, практически полностью адсорбируются из раствора вплоть до предельных заполнений поверхности. Сдвиг равновесия в сторону десорбции наблюдается при $M < 5 \cdot 10^4$.

Концентрационное поведение доли связанных звеньев (рис. 3, кривая 2) также наиболее выражено в области низких концентраций полимера. С ростом равновесной концентрации ПММА в растворе c_0 p монотонно падает, что указывает на взаимодействие адсорбированных макромолекул между собой при заполнениях поверхностей, еще далеких от предельных. Теория [13] в случае сильных взаимодействий ($> 5 \cdot kT$ на звено) также приводит к слабой зависимости p от степени заполнения поверхности.

Температура оказывает заметное влияние на состояние адсорбированных макромолекул. Так, например, в работе [5] найдено увеличение адсорбции ПММА на аэросиле с ростом температуры, что авторы объясняют «вытягиванием» петель макромолекул в направлении, перпендикулярном к поверхности. Примерно в тех же условиях (ПММА, $M = 2 \cdot 10^5$, ДХЭ) нами обнаружено обратимое уменьшение величины p на 10% при подъеме температуры от 10 до 60°. Трактовка этих данных осложнена наложением различных механизмов воздействия температуры на адсорбцию. Можно однако полагать, что данный эффект ввиду его обратимости не связан с диффузией, а вероятнее всего обусловлен уменьшением числа связанных звеньев и частичной десорбией макромолекул. С другой стороны, нами экспериментально установлена независимость величины p , измеренной при одинаковых условиях, от температуры смешения компонентов как для «хорошего», так и для θ -растворителей.

Как видно из рис. 4, длина полимерной цепи, т. е. молекулярная масса является существенной характеристикой процесса адсорбции. В области $M = 5 \cdot 10^4$ величина p составляет 0,4–0,5 (для CCl_4) и слабо зависит от M , что согласуется с теорией [8, 13], предсказывающей линейную зависимость числа связей макромолекулы с поверхностью от M в случае сильных взаимодействий. Таким образом, макромолекулы большого и среднего M образуют на поверхности плоские участки длиной в несколько десятков звеньев и петли такой же длины, причем толщина адсорбционного слоя составляет, согласно данным эллипсометрии [7], около 10 Å.

Олигомеры ПММА, содержащие 8–50 мономерных звеньев, взаимодействуют с поверхности значительной частью своих звеньев ($p = 0,7$ –0,85 (рис. 4, a)), что указывает на плоское расположение молекул на поверхности. В промежуточной области ($M \sim 5 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$) наблюдается довольно резкое падение величины p .

При трактовке адсорбционных данных необходимо учитывать, что средний размер частиц аэросила (100–200 Å) сравним с радиусом инерции макромолекул ПММА с $M \sim 10^5$; таким образом, для больших молекулярных масс поверхность адсорбента нельзя рассматривать как плоскую. Поэтому следует оценить вклад в величину p переходящих петель, которые возникают при адсорбции одновременно на нескольких частицах аэросила. Подсчеты показывают, что в случае предельной адсорбции (10 мг ПММА/100 мг аэросила) поверхность, занимаемая адсорбатом, составляет около половины всей поверхности адсорбента (площадь звена

ПММА принята равной 25 \AA^2). На основании этого можно заключить, что вклад в величину p за счет переходящих петель в условиях средних заполнений поверхности, по-видимому, невелик.

Зависимость p от природы растворителя (рис. 5) открывает возможность изучения различного рода перестроек адсорбированных макромолекул под влиянием окружающей среды.

Сам факт такой зависимости свидетельствует о том, что определенные характеристики макромолекул, различающиеся в «хорошем» (ДХЭ) и

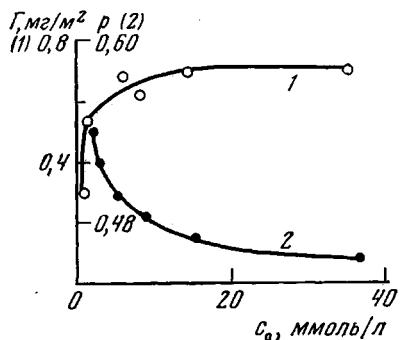


Рис. 3

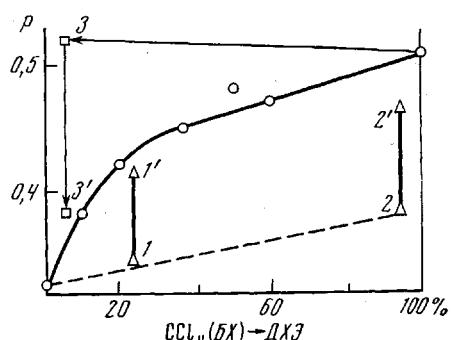


Рис. 5

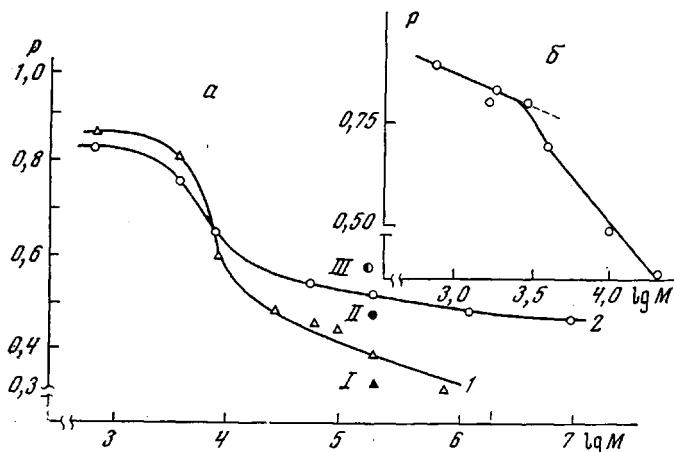


Рис. 4

Рис. 3. Изотерма адсорбции фракции ПММА ($M=2 \cdot 10^5$) (1) и концентрационная зависимость доли связанных звеньев (2), 25°, ДХЭ; воздушно-сухие условия

Рис. 4. Зависимость p от M для ПММА (а) и его олигомеров в CCl_4 (б); а – ПММА в БХ (1) и в ДХЭ (2); воздушно-сухие условия; точки I и II получены для вакуумно-сухих условий, точка III – в насыщенном водой ДХЭ

Рис. 5. Зависимость p от состава растворителя в системе CCl_4 , БХ – ДХЭ; переходы $1 \rightarrow 1'$ и $2 \rightarrow 2'$ реализуются в течение 1 суток при 20° (или нескольких часов при 60°), переход $3 \rightarrow 3'$ в течение нескольких недель; воздушно-сухие условия

«плохом» (БХ, CCl_4) растворителях, оказываются существенными при адсорбции. Одной из таких характеристик, по-видимому, является размер макромолекулы, который весьма чувствителен к природе растворителя. Данные работы [14] позволяют оценивать средние размеры молекул ПММА, причем оказалось, что они заметно различаются для ДХЭ (250 \AA) и БХ (180 \AA) в случае $M=2 \cdot 10^5$ и незначительно при $M=10^3-18$ и 17 \AA соответственно. Таким образом, нельзя не отметить симбатность между значениями Δp (разность p для «хорошего» и θ -растворителя, рис. 4) и

размерами макромолекулярных клубков в растворе. Другое возможное объяснение приведенным выше результатам состоит в том, что повышенная равновесная жесткость макроцепей в «хорошем» растворителе, по сравнению с θ -растворителем, может привести, в конечном счете, к увеличению вероятности контакта звеньев макромолекулы с поверхностными центрами.

При адсорбции из смешанных растворителей величина p монотонно зависит от состава (рис. 5). Однако, если вести адсорбцию из одного растворителя, а затем заменять его на другой, то наблюдается гистерезис

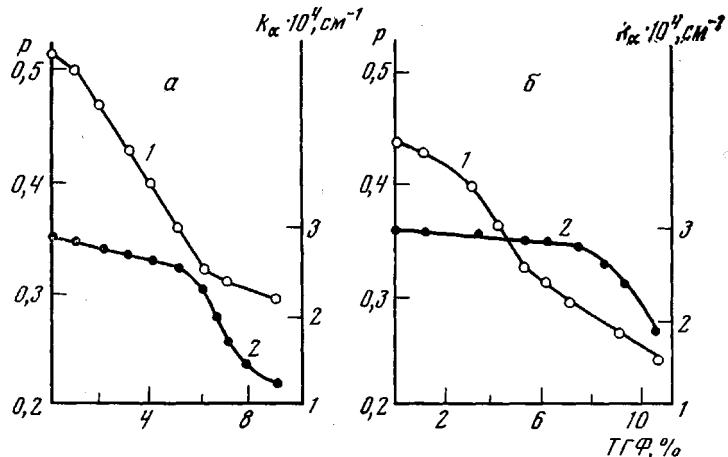
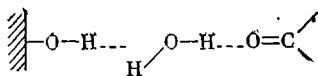


Рис. 6. Зависимость p (1) и константы адсорбции k_α (2) от состава растворителя в системе ДХЭ – ТГФ для ПММА с $M=2 \cdot 10^4$ (а) и $8 \cdot 10^5$ (б)

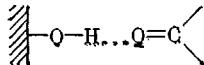
р. Интересно отметить, что при замене θ -растворителя на хороший удается наблюдать замедленные во времени изменения величины p (рис. 5), в конце концов принимающей значения, которые отвечают состоянию макромолекул, адсорбированных из смешанного растворителя того же состава. В то же время замена в обратном порядке приводит вначале к некоторому возрастанию p (рис. 5, точка 3), а в равновесное состояние система приходит лишь через несколько недель (рис. 5, точка 3'). Можно предположить следующую трактовку этих результатов. В первом случае для того, чтобы адсорбированным макромолекулам подстроиться к новой среде, т. е. ДХЭ, требуется образование дополнительного количества связей с поверхностью. Этот процесс оказывается кинетически более легким, чем разрыв связей полимера с поверхностью, который должен был бы произойти при замене «хорошего» растворителя (ДХЭ) на «плохой» (БХ или CCl_4). Существование подобных заторможенных состояний адсорбированных макромолекул обусловлено тем, что время жизни конформаций резко возрастает по мере связывания полимерных цепей с поверхностью и в рассматриваемом случае сравнимо со временем проведения эксперимента.

Поверхностная вода, количество которой для силикагеля при 100 % влажности достигает 50 ммолей на 1 г [15], несомненно, оказывает влияние на процесс адсорбции. Нами установлено, что в насыщенном водой ДХЭ величина p на ~30 % больше, чем в таких же системах, но тщательно высушенных на вакуумной установке (рис. 4). Этот результат свидетельствует о том, что вода образует дополнительные мостиковые связи полимера с поверхностью. По убыванию интенсивности полосы 1610 cm^{-1} свободной воды в ДХЭ удалось установить, что при адсорбции ПММА на образование одной дополнительной связи с поверхностью из растворителя поглощается в среднем одна молекула воды. Вместе с тем не обна-

ружене каких-либо отличий в спектральных характеристиках мостиковой связи



от обычной водородной связи



Наконец, рассмотрим тот случай, когда растворитель сильно взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами и тем самым составляет конкуренцию звеньям полимера за центры взаимодействия. ТГФ, образующий прочную водородную связь с гидроксильными группами ($-\Delta H = 3,8$ ккал/моль для системы ТГФ – фенол – CCl_4) в малых добавках вызывает резкое уменьшение p (рис. 6), однако полимер десорбируется лишь тогда, когда p становится меньше некоторой величины и оставшиеся связи недерживают полимер на поверхности. Как и следовало ожидать, полимер большой молекулярной массы ($8 \cdot 10^5$), образующий большое число связей, удерживается на поверхности еще при $p=0,2$, в то время как при тех же значениях p полимер с $M=2 \cdot 10^4$ почти целиком десорбирован. Для полимеров больших молекулярных масс добавки ТГФ являются удобным способом регулирования числа связей с поверхностью и тем самым позволяют плавно менять энергию взаимодействия полимера с поверхностью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Fontana, J. R. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480, 1961.
2. B. J. Fontana, J. Phys. Chem., 67, 2360, 1963.
3. C. Thies, J. Phys. Chem., 70, 3783, 1966.
4. J. M. Herd, A. J. Hopkins, G. J. Howard, J. Polymer Sci., C34, 211, 1971.
5. E. Hamori, W. G. Forsman, R. E. Hughes, Macromolecules, 4, 193, 1971.
6. Yu. A. El'tecov, J. Polymer Sci., C16, 1931, 1967.
7. R. R. Stromberg, D. J. Tutsas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., 69, 3955, 1965.
8. R. Simha, H. L. Frisch, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 57, 584, 1953.
9. R. F. Hoffman, W. C. Forsman, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1847, 1970.
10. A. Silberberg, J. Phys. Chem., 66, 1872, 1962.
11. C. A. Hoeve, J. Polymer Sci., C34, 1, 1971.
12. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, «Наука», 1972, стр. 99.
13. W. I. Higuchi, J. Phys. Chem., 65, 487, 1961.
14. Ю. С. Липатов, А. В. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Вестовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 379, 387.
15. А. Т. Журавлева, А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 24, 22, 1962.