

УДК 541(64+183)

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ  
И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ АДСОРБЦИИ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА  
НА АЭРОСИЛЕ**

Нестеров А. Е., Гриценко О. Т.

Изучено влияние изменения конформации макромолекул ПММА и ПС на величину адсорбции их из растворов на поверхности аэросила. Установлено, что адсорбция этих полимеров на поверхности аэросила определяется не конформационными, а энергетическими эффектами, в частности соотношением энергий взаимодействия полимер — растворитель, полимер — полимер — адсорбент.

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, многие вопросы адсорбции полимеров из растворов пока не выяснены. Так, до сих пор не совсем ясна роль термодинамического качества растворителя, при ухудшении термодинамического качества растворителя наблюдается как увеличение, так и уменьшение [1] адсорбции. В ряде случаев концентрационная зависимость величины адсорбции имеет сложный характер [1—3], объясняемый как фазовыми переходами макромолекул в растворе [2], так и агрегативным механизмом адсорбции [1, 3]. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении, например в таких условиях, когда имеется возможность оценки изменения конформации макромолекул в растворе. Для этих целей удобными объектами могут быть системы, где четко проявляются аномалии в температурной и концентрационной зависимости размеров макромолекул, что, вероятно, может позволить более наглядно сопоставить влияние изменения конформации цепей и влияние изменения энергетических эффектов взаимодействий полимер — полимер, полимер — растворитель и полимер — подложка на характеристики адсорбции.

В качестве таких систем могут быть взяты растворы полимеров, для которых были обнаружены аномалии в температурной зависимости характеристической вязкости [4—7], а также растворы полимеров в плохих растворителях в предкритической области, для которых особенно четко проявляется аномальный характер изменения размеров [8].

В данной работе предпринята попытка использовать именно такие системы для оценки влияния изменения конформации цепей на величину адсорбции полимеров из растворов.

Исследовали ПММА с  $M_n=1,09 \cdot 10^6$  и ПС с  $M_n=3,5 \cdot 10^4$ . Температурная зависимость характеристической вязкости ПММА в четыреххлористом углероде измерена с помощью вискозиметра Уббеледе. Критическая температура и состав для растворов ПС в циклогексане определены по светорассеянию стандартным методом [8]. Изотермы адсорбции для растворов этих полимеров на аэросиле марки А-380 получали следующим образом. В ампулы объемом 10 см<sup>3</sup> помещали навески предварительно прокаленного в течение 8 ч при 673 К аэросила и вливали растворы полимеров известной концентрации. Запаянные ампулы периодически встраивали в водяном терmostате, температуру которого поддерживали с точностью  $\pm 0,03^\circ$ . Через 6 ч (экспериментально установленное время достижения равновесной адсорбции) ампулы вскрывали, адсорбент отделяли центрифугированием в препаративной центрифуге в течение 0,5 ч при скорости вращения ротора 15 000 об/мин. Концентрацию растворов ПММА после адсорбции определяли методом ИК-спектроскопии<sup>1</sup> [9].

<sup>1</sup> Авторы благодарят В. Н. Ватулеva за помощь в получении ИК-спектров.

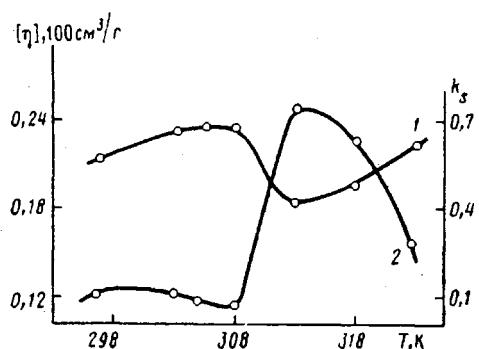


Рис. 1

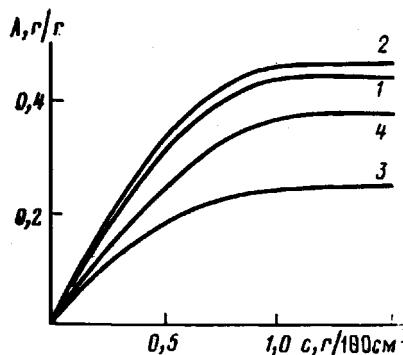


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (1) и коэффициента Шульца – Блашке (2) от температуры для раствора ПММА в  $\text{CCl}_4$

Рис. 2. Изотермы адсорбции ПММА из растворов в  $\text{CCl}_4$  на аэросиле при 298 (1), 308 (2), 313 (3) и 318 К (4)

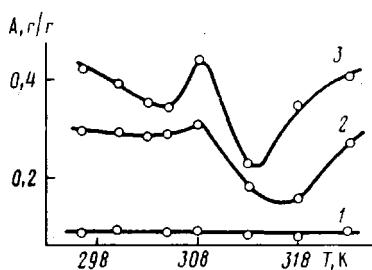


Рис. 3

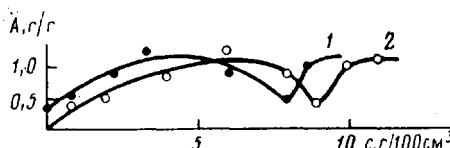


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость величины адсорбции ПММА из растворов в  $\text{CCl}_4$  на аэросиле при концентрациях исходного раствора 0,1 (1), 0,3 (2) и 1,0 г/100 см<sup>3</sup> (3)

Рис. 4. Изотермы адсорбции ПС из растворов в циклогексане на аэросиле при 303 К: 1 – зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации раствора, 2 – то же от исходной концентрации

а ПС – по интенсивности поглощения при 269 нм на УФ-спектрофотометре, для чего отобранная после адсорбции проба ПС в циклогексане была высушена до постоянного веса и затем растворена в хлороформе.

На рис. 1 приведены температурные зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и константы Шульца – Блашке  $k_s(\eta_{\text{уд}}/c = [\eta](1 + k_s \eta_{\text{уд}}))$  для растворов ПММА в четыреххлористом углероде. Видно, что температурная зависимость характеристической вязкости проявляет ряд аномалий, свидетельствующих о сложном изменении размеров макромолекул ПММА при изменении температуры раствора. Сложным образом изменяется и константа Шульца – Блашке, характеризующая изменение энергии взаимодействия полимер – растворитель (или полимер – полимер) при изменении температуры раствора.

Изотермы адсорбции, полученные для этой системы при разных температурах (рис. 2), практически не отличаются от приведенных в работе [10] для растворов ПММА в других растворителях, а именно наблюдается резкий рост величины адсорбции при малых исходных концентрациях раствора и выход на насыщение адсорбции при увеличении концентрации. Как и в работе [10], никаких особенностей концентрационной зависимо-

сти величины адсорбции для данной системы не обнаружено по крайней мере в изученном диапазоне концентраций. Между тем температурная зависимость величины адсорбции имеет аномальный характер (рис. 3, кривые 2 и 3). Каковы же возможные причины такого поведения этой системы? Как видно из рис. 2, насыщение адсорбции (или, согласно терминологии работы [10], выход на плато адсорбции) достигается в наших условиях при начальной концентрации растворов  $\sim 1$  г/100 см<sup>3</sup>, причем для всех изученных температур.

Из рис. 1 и 3 видно, что при низких концентрациях раствора ( $\sim 0,1$  г/100 см<sup>3</sup>) величина адсорбции постоянна при всех температурах, несмотря на то, что в этой области температур размеры макромолекул как растут, так и уменьшаются. Следовательно, в данном случае, вероятно, все макромолекулы адсорбируются на поверхности аэросила. Иной характер изменения величины адсорбции наблюдается при высших концентрациях, в частности в области плато адсорбции (рис. 3, кривые 2 и 3). Как видно из рис. 3, изменение величины адсорбции в области низких температур на первый взгляд коррелирует с изменением размеров макромолекул, с ростом размеров клубков величина адсорбции уменьшается. Однако наличие минимума на кривых 2 и 3 в области низких температур противоречит этому. Более того, при уменьшении размеров макромолекул (минимум в области температур 313–318 К на зависимости  $[\eta]$  от  $T$ ) величина адсорбции опять-таки уменьшается, а дальше с увеличением размеров макромолекул растет. Эти данные свидетельствуют о том, что по крайней мере для данной системы никакой корреляции между изменением размеров макромолекул и величиной адсорбции не существует.

Сопоставим температурные зависимости величины адсорбции и коэффициента Шульца – Блашке. Как видно из рис. 1 (кривая 2), температурная зависимость величины адсорбции полностью коррелирует с температурной зависимостью коэффициента Шульца – Блашке, т. е. величина адсорбции в основном определяется энергетикой взаимодействий в системе. Интересным является тот факт, что в области минимума на зависимости размеров макромолекул коэффициент Шульца – Блашке достигает очень больших значений, характерных для случая самоассоциации полимерных клубков. Как видно из рис. 3, именно в этой области (т. е. в области наибольшей склонности клубков к самоассоциации) резко уменьшается величина адсорбции. Уменьшение же энергии взаимодействия полимер – полимер при дальнейшем повышении температуры (уменьшение коэффициента  $k_s$ ) приводит к росту величины адсорбции, несмотря на увеличение размеров макромолекул. Эти данные свидетельствуют о том, что в данном случае ответственно за аномальную температурную зависимость величины адсорбции, по-видимому, соотношение энергий взаимодействия полимер – полимер и полимер – подложка, а не изменение размеров макромолекул.

Интересны с этой точки зрения результаты исследования концентрационной зависимости величины адсорбции ПС в циклогексане при температурах ниже  $\theta$ -температуры, включая и область критических концентраций (по данным рассеяния света оцененные значения  $T_{kp}=295$  К,  $\Phi_{kp}=-0,084$ ). Как видно из рис. 4, у этой системы аномальный характер концентрационной зависимости величины адсорбции, в частности виден минимум при  $\Phi_{kp}$ . Отметим, что подобные минимумы на концентрационной зависимости величины адсорбции наблюдали и авторы работы [2] для системы полиакриламид – вода. Наличие минимумов авторы работы [2] объясняют конформационными переходами в макромолекулах, происходящими, по их мнению, при критической концентрации перекрывания клубков. Между тем полученные авторами значения концентраций, при которых наблюдаются минимумы на концентрационной зависимости величины адсорбции, на самом деле являются критическими концентрациями смешения, неизбежно совпадающими с критическими концентрациями перекрывания клубков [11]. Действительно, концентрации растворов, при которых авторы наблюдали минимумы на концентрационной зависимости величины адсорбции, соответствуют максимумам асим-

метрии рассеяния, которые, как известно [8, 12], отвечают критической концентрации смешения системы полимер — растворитель.

Как видно из рис. 4, и в нашем случае минимум на концентрационной зависимости величины адсорбции для системы ПС — циклогексан наблюдается при критической концентрации смешения. Следовательно, характер изменения конформации макромолекул и энергетики взаимодействий в таких случаях необходимо рассматривать на основе данных, полученных при изучении явлений критической опалесценции в растворах полимеров, а также данных, полученных другими методами при исследовании свойств систем в предкритическом состоянии.

Анализ многочисленных данных по исследованию свойств растворов в предкритической области [8, 12, 13] позволил прийти к заключению, что в предкритическом состоянии (т. е. вблизи  $T_{kp}$  и  $\Phi_{kp}$ ) происходит резкое сжатие макромолекулярных клубков. Следовательно, на первый взгляд, казалось бы, естественно ожидать увеличение числа адсорбированных макромолекул, поскольку существенно уменьшилась бы площадь, занимаемая индивидуальной макромолекулой на поверхности адсорбента. Экспериментальные же данные свидетельствуют об обратном, т. е. об уменьшении величины адсорбции полимера из раствора в предкритическом состоянии. Между тем известно, что в предкритическом состоянии происходит усиление длинноволновых флуктуаций концентрации (увеличение длины корреляций флуктуаций концентрации [11]), в результате чего происходит увеличение вязкости [14], а также наблюдается ряд других аномалий в поведении такого рода систем [13, 15, 16]. В частности, в работе [16] обнаружено, что в предкритической области величина деполяризации рассеянного света (эффект Кришнана)  $\Delta h > 1$ , что может быть связано с образованием в растворе крупных молекулярных ассоциатов [17]. Следовало бы поэтому ожидать, что в этом случае величина адсорбции должна увеличиваться, если бы на поверхности адсорбента адсорбировалась молекулярные агрегаты, а не индивидуальные макромолекулы. Однако, как видно из рис. 4, этого не происходит. Следовательно, одним из объяснений такого поведения этой системы может быть то, что в предкритической области величина адсорбции, по-видимому, определяется не столько изменением размеров макромолекул, сколько энергетическими эффектами, в частности соотношением энергий взаимодействия полимер — полимер, полимер — растворитель и полимер — адсорбент.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что по крайней мере для изученных в данной работе систем характер концентрационной и температурной зависимостей величины адсорбции определяется не столько эффектами изменения размеров макромолекул в растворе, сколько энергетическими эффектами, т. е. соотношением энергий взаимодействия полимер — полимер, полимер — растворитель и полимер — адсорбент. Вопрос теперь заключается в прямой оценке этих энергетических соотношений и сопоставлении величины адсорбции с соответствующими энергетическими параметрами адсорбции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. С. 196.
2. Shamp N., Huylebroeck J. // Nature Phys. Sci. 1973. V. 242. № 122. P. 143.
3. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 259.
4. Reiss C., Benoit H. // C. r. Acad. sci. 1961. V. 253. № 2. P. 268.
5. Dondos A., Rempp P., Benoit H. // Makromolek. Chem. 1973. B. 171. S. 135.
6. Katime I., Peregr M. // Garay Brit. Polymer J. 1983. V. 15. № 2. P. 117.
7. Gargallo L., Güemes C. L., Radio D. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 5. P. 483.
8. Несторов А. Е. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1966.
9. ИК-спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М. 1976. С. 472.
10. Hamori E., Forstman W. C., Hughes R. E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 2. P. 193.
11. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 300.
12. Debye P., Chu B., Woermann D. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 7. P. 1803.
13. Эскин В. Е., Сердюк И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 372.
14. Debye P., Chu B., Woermann D. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 1. P. 249.
15. Эскин В. Е., Магарик С. Я. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 806.

16. Сказка В. С., Цветков В. Н., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 4. С. 627.
17. Фрисман Э. В., Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1948. Т. 18. № 1. С. 126.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29.XII.1985

ON SOME FEATURES OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION  
DEPENDENCES OF ADSORPTION OF POLYMETHYL METHACRYLATE  
AND POLYSTYRENE ONTO AEROSIL

Nesterov A. Ye., Gritsenko O. T.

S u m m a r y

The influence of the change of conformation of PMMA and PS macromolecules on the value of their adsorption from solutions onto aerosil surface has been studied. The dependence of adsorption not on the conformational, but on energetic parameters is shown, in particular on the ratio of polymer - solvent, polymer - polymer and polymer - adsorbent interaction energies.