

УДК 541.64:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А.

Методами ИК-спектроскопии изучены конформационные особенности и пространственное распределение цепей ПВА и ПММА, синтезированных на поверхности мёлкодисперсной двуокиси кремния путем полимеризации мономеров, адсорбированных из газовой фазы. Определена доля связанных с поверхностью звеньев цепей для полимеров, полученных в различных экспериментальных условиях. Обсуждается влияние на конформации исходного заполнения поверхности мономером, выхода и ММ образующихся полимеров.

В последнее время для модификации поверхностных свойств твердых тел широко применяются методы полимеризации на них мономеров, адсорбированных из газовой фазы. Весьма важными факторами, определяющими при этом свойства модифицированных материалов, являются пространственное распределение и конформации образующихся макромолекулярных цепей на поверхности. Однако несмотря на то что процессы полимеризации адсорбированных мономеров в настоящее время изучены довольно подробно [1–4], указанные вопросы остаются в значительной степени открытыми. В работах [4, 5] на основе преимущественно косвенных данных предполагается существенная неоднородность («мозаичность») в распределении ПММА и ПС на поверхности окиси магния и аэросила.

Настоящая работа посвящена изучению ИК-спектроскопическим методом конформаций и характера пространственного распределения полимеров винилацетата и метилметакрилата, синтезированных на поверхности аэросила в различных экспериментальных условиях. Применительно к данным задачам использованный метод, по-видимому, можно считать «прямым».

В работе использовали аэросилы марок А-380 и А-175 с удельной поверхностью по азоту 340 и 190 м²/г соответственно. Условия подготовки аэросилов перед адсорбцией мономеров и полимеризацией аналогичны описанным в работе [6]. Из порошка аэросила прессовали таблетки «толщиной» 4–10 мг/см² под давлением 78 МПа. Аэросили прокаливали на воздухе в течение 1,5–2 ч и затем 2 ч в вакууме при 670 К.

Мономеры – винилацетат (ВА) и метилметакрилат (ММА) очищали по общепринятым методикам [7]. Перед опытом мономеры обезгаживали многократным повторением цикла «замораживание в жидком азоте – вакуумирование – размораживание».

Полимеризацию инициировали γ -излучением ^{60}Co при 293 К в диапазоне мощностей доз 30–100 рад/с.

Адсорбцию мономеров и последующую полимеризацию проводили в бессмазочной кварцевой ИК-кувете с оптическими окнами из флуорита, предусматривающей тренировку образцов при температурах до 1200 К [9].

ИК-спектры записывали на спектрометре «Perkin – Elmer-580» в области 1300–4000 см⁻¹. Для записи спектра синтезированного на поверхности полимера непреагировавший мономер удаляли вакуумированием с прогреванием до 320–350 К в течение 2–3 ч. Полноту удаления мономера контролировали по исчезновению полосы поглощения связи C=C винильной группы в спектре. Калибровку полос поглощения проводили путем выделения полимеров с поверхности методом селективного растворения материала подложки в плавиковой кислоте и соотнесения полученного

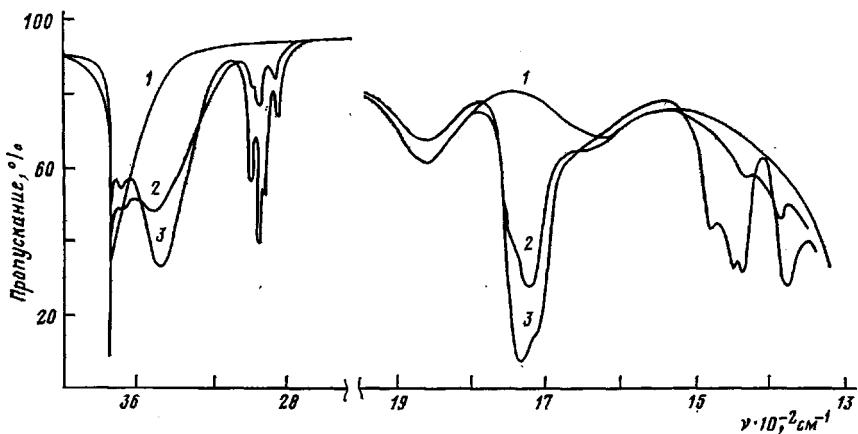


Рис. 1. Типичные ИК-спектры аэросила А-380 (1) с синтезированными на его поверхности ПВА (2) и ПММА (3). 1 – исходный образец аэросила; 2 – $q=1,1 \text{ мкмоль/м}^2$, $\theta=0,14$; 3 – $q=2,8 \text{ мкмоль/м}^2$, $\theta=1$

выхода полимера с интегральной оптической плотностью полосы его карбонильного поглощения. Толщину образца учитывали приведением интегральной плотности полосы карбонильного поглощения к плотности в максимуме полосы 1865 см^{-1} , которая относится к обертонным колебаниям остова кремнезема [10] и не изменяется в процессе адсорбции и полимеризации.

ММ выделенных полимеров определяли вискозиметрически в растворе ацетона [11].

Типичные ИК-спектры поглощения (ПВА) и (ПММА) на поверхности аэросила приведены на рис. 1. Для целей данной работы наибольший интерес в этих спектрах представляют полосы поглощения карбонильных групп полимеров (1710 – 1750 см^{-1}), которые несут основную информацию о взаимодействии звеньев цепи с поверхностью, а также валентных колебаний поверхностных гидроксилов (3000 – 4000 см^{-1}), позволяющих непосредственно наблюдать процесс возмущения групп ОН адсорбированными мономерами и образующимися полимерами.

Полосы карбонильного поглощения синтезированных на поверхности ПВА и ПММА (рис. 2) имеют сложную форму и состоят из двух основных компонент, которые, согласно существующим представлениям [10], могут быть отнесены к «свободным» группам C=O , т. е. к группам, не образующим Н-связей с поверхностными гидроксилами, и группам, возмущенным Н-связью. Графическое деление наблюдаемых сложных контуров на составляющие компоненты дало возможность установить основные параметры индивидуальных полос свободных и связанных карбонилов (таблица). Анализ формы линии поглощения индивидуальных пиков показал, что для свободных карбонилов она удовлетворительно описывается кривой Лоренца, а для возмущенных карбонилов имеет более сложную форму, в центральной части пика близкую к лоренцевой, а в периферийной – несколько отличную от нее. Наиболее заметны указанные отличия для ПММА, в меньшей степени – для ПВА. Этот результат, а так-

Основные параметры полос поглощения валентных колебаний свободных и возмущенных C=O групп ПВА и ПММА, синтезированных на поверхности аэросила

Система	$v_{\text{C=O}}^{\text{c}}$	$v_{\text{C=O}}^{\text{B}}$	$\delta v_{1/2}^{\text{c}}$	$\delta v_{1/2}^{\text{B}}$	k	k_{II}
	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}		
ВА – А-380	1745	1720	25	38	1,20	0,80
ММА – А-380	1738	1715	23	35	1,47	0,95

Примечание. $\delta v_{1/2}^{\text{c}}$ и $\delta v_{1/2}^{\text{B}}$ – ширины пиков на половине высоты, k_{II} – отношение интегральных коэффициентов экстинкции полос поглощения.

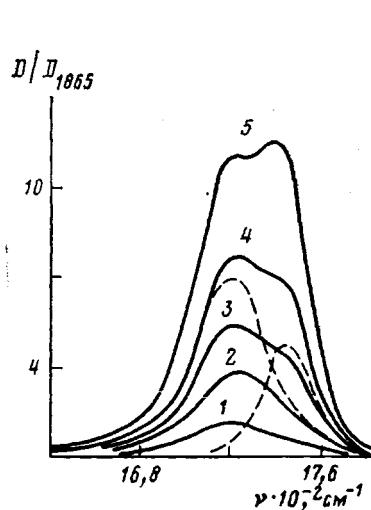


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры карбонильного поглощения ПВА, синтезированного на поверхности аэросила А-380 при $\theta=1$. Количество полимера на поверхности составляет 0,35 (1); 0,97 (2); 1,5 (3); 2,4 (4) и 3,9 мкмоль/м² (5). Штриховая линия – результат деления суммарного контура 4 на составляющие

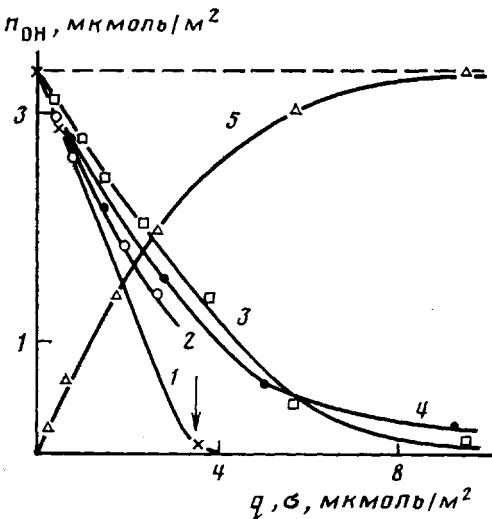


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости концентрации свободных (1–4) и возмущенных (5) поверхностных групп OH $n_{\text{ОН}}$ от количества полимера q и мономера σ на поверхности А-380. 1 – адсорбция ВА; 2 – ПММА, синтезированный при $\theta=0,14$; 3 – ПММА, $\theta=1$; 4, 5 – ПВА, $\theta=1$. Стрелкой отмечен 1 монослой мономера

же то обстоятельство, что в отличие от центральной части линии ее периферия весьма чувствительна к пространственно-временной структуре межмолекулярных взаимодействий [12], позволяет предположить, что основной причиной уширения пика поглощения возмущенных карбонилов по сравнению с пиком свободных (таблица), является разброс водородных связей по энергиям и длинам связи O–H···O.

Спектр валентных колебаний поверхностных гидроксилов аэросила, прокаленного в вакууме при 670 К (рис. 1), состоит из узкой полосы поглощения свободных групп OH ($\nu_{\text{ОН}}^c = 3745 \text{ см}^{-1}$) и длинноволнового плеча, по-видимому, обусловленного поглощением групп OH, взаимодействующих друг с другом в микропорах, которые в данном случае возникают в местах контактов частиц аэросила. Эти последние группы OH, вероятно, по стерическим причинам не могут участвовать во взаимодействии с адсорбатами. При наличии на поверхности адсорбатов в спектре присутствуют полосы поглощения групп OH, возмущенных водородной связью с карбонилами мономеров и полимеров ($\nu_{\text{ОН}}^v = 3400–3500 \text{ см}^{-1}$). Интересно отметить, что для обоих полимеров звено полимерной цепи возмущает поверхностные гидроксилиды несколько сильнее, чем молекула мономера ($\Delta\nu_{\text{ОН}} = \nu_{\text{ОН}}^c - \nu_{\text{ОН}}^v$ полимера на 20–40 см⁻¹ больше). Отметим также существование зависимости $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от степени заполнения поверхности мономером или полимером: при увеличении количества адсорбата $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ заметно возрастает. Аналогичный эффект наблюдали ранее при адсорбции некоторых других адсорбатов на поверхности SiO₂ [10]. Можно предположить, что причиной этого является процесс перераспределения энергии данного колебания между другими степенями свободы адсорбированных молекул за счет латеральных взаимодействий.

Доля связанных с поверхностью звеньев r является основным параметром, характеризующим конформации цепей на поверхности. В настоящей работе r определяли двумя независимыми способами. Во-первых, из анализа контура полосы карбонильного поглощения полимеров (рис. 2) и, во-вторых, путем определения количества возмущенных групп OH, отнесенных к количеству полимера (рис. 3). В первом случае r на-

ходили по формуле

$$p = \frac{D^a}{D^a + D^c/k},$$

где D^a и D^c — оптические плотности индивидуальных полос свободных и возмущенных групп C=O полимеров в максимуме поглощения, полученные в результате графического деления сложного контура; $k=\epsilon_c/\epsilon_a$ — отношение коэффициентов экстинкции обеих полос в максимуме поглощения. Величину k определяли, варьируя количество свободных и связанных карбонилов при неизменном количестве полимера на поверхности посредством напуска в систему соадсорбатов — вытеснителей.

Значения k для обеих исследованных систем приведены в таблице. Для ПММА полученная величина k хорошо согласуется с найденным в работе [13] для адсорбции ПММА на аэросиле из растворов ($k=1,5$). Отметим, что первый способ определения p является более точным в области малых количеств полимера на поверхности. Второй в этих условиях менее точен и дает несколько завышенное значение p . В области больших выходов полимера (>5 мкмоль/м²) анализ контура карбонильного поглощения затруднен вследствие больших оптических плотностей («зашкаливание» пиков) и здесь предпочтительнее пользоваться вторым способом. В целом оба метода дают вполне удовлетворительное согласие друг с другом.

Было замечено, что форма полосы карбонильного поглощения полимеров, а следовательно, и величина p , существенно меняется в зависимости от концентрации адсорбированного мономера (σ , мкмоль/м²) или степени заполнения поверхности мономером θ в процессе синтеза, а также по мере накопления полимера на поверхности в ходе полимеризации (рис. 2). Зависимость доли p от количества полимера q для различных θ приведена на рис. 4. Из рис. 4 (а также рис. 3) видно, в частности, что при одних и тех же q значения p выше при малых θ . Иначе говоря, цепи, сформировавшиеся при малых заполнениях (порядка 0,1—0,2 эффективного монослоя¹) имеют заметно большее число связанных с поверхностью звеньев, чем при больших заполнениях (1—2 монослоя).

Это обстоятельство связано с двумя причинами. Основной причиной являются, по-видимому, различия в ММ полимеров, синтезированных при малых и больших θ . Специальное исследование показало существенную зависимость величины p от ММ полимера (рис. 5). ПММА различных ММ был получен путем радиолиза полимера, полученного при заполнении поверхности мономером, близком к монослойному. Исходная ММ об разца составляла $3,2 \cdot 10^5$ и была уменьшена до 10^4 облучением дозами до 25 Мрад. Ранее было установлено [8, 9], что ММ полимера, полученного при $\theta=1$, примерно на порядок выше, чем при $\theta=0,1$ (ММ составляют $\sim 5 \cdot 10^5$ и $\sim 0,5 \cdot 10^5$ соответственно). Для ПВА это различие хотя и меньше из-за высокого значения относительной константы передачи цепи на мономер [7], но также заметно (ММ равны $3 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^4$ соответственно).

Второй возможной причиной является то, что конформации макромолекул в процессе синтеза сильно зависят от концентрации адсорбированного мономера, причем при больших θ величина p существенно ниже, чем при малых, поскольку мономеры являются вытеснителями своих полимеров. Вполне возможно, что после удаления мономеров и соответствующей конформационной перестройки определенные различия в значениях p все же остаются.

Высокие значения p , наблюдаемые при малых q (до 2—3 мкмоль/м²), указывают на плоские конформации образующихся на поверхности цепей. Эффективная толщина слоя полимера L в таком образовании, согласно существующим представлениям [14], может быть оценена по скейлинговому соотношению

$$p \approx a/L,$$

¹ Емкость эффективного монослоя мономеров на АС/400, определенная по изотерме адсорбции [6, 9], составляет 3,7 и 3,4 мкмоль/м² соответственно, что близко к концентрации групп OH на поверхности SiO₂ при 670 К [10].

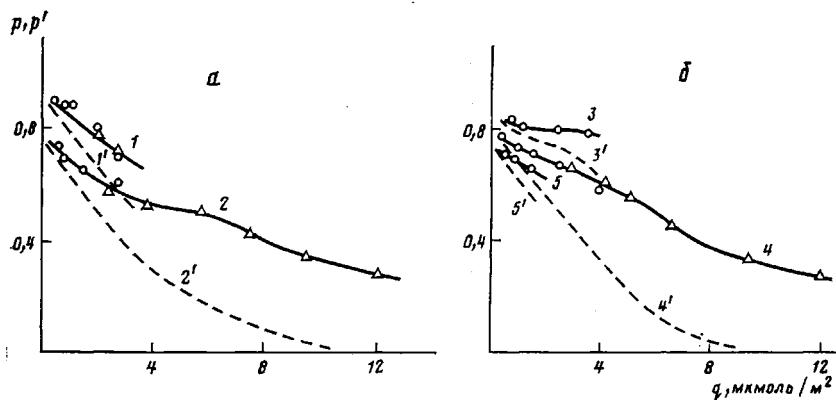


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины p от количества ПММА (а) и ПВА (б), полученных при $\theta=0,14$ ($1, 1', 3, 3'$); 1 ($2, 2', 4, 4'$) и 2 ($5, 5'$). Сплошные линии – интегральные кривые p , штриховые – дифференциальные кривые p'

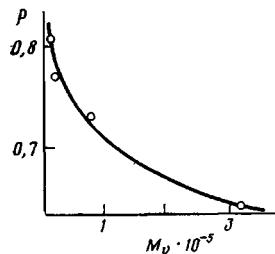


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величины p от средневязкостной ММ полимера, синтезированного на поверхности аэросила А-175 при $\theta=1$. Количество ПММА $q=0,53 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$

где a – эффективный размер мономерного звена ($\sim 4 \text{ \AA}$). Подстановка опытных значений p в это соотношение показывает, что L не превосходит в нашем случае ($1,1$ – $1,5$) a или (5 – 6) \AA . Макромолекулы со столь малой толщиной целесообразно рассматривать как плоские или «двумерные» клубки на поверхности.

Теперь рассмотрим результаты изучения зависимости p от q , приведенные на рис. 4, с точки зрения представлений о двумерном клубке. Видно, что p уменьшается с возрастанием количества полимера и соответственно числа макромолекул на поверхности. Этот эффект следует связывать с возможностью перекрывания макромолекулярных клубков, вероятность которого повышается с увеличением q . Как видно из кривых, падение p начинается с самых начальных стадий реакции, что согласуется с тем обстоятельством, что эффект перекрывания клубков при случайном распределении центров инерции макромолекул на поверхности, как показали наши расчеты, должен заметно проявляться уже при достаточно малых степенях заполнения поверхности полимером ($\sim 10^{-2}$). На рис. 4 приведены также дифференциальные кривые зависимости p от q (кривые $1'-5'$), показывающие «мгновенное» значение p для макромолекул, образующихся на различных стадиях реакции. При конверсиях 9 – $10 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ образуются цепи, практически не имеющие звеньев, связанных с поверхностью.

Важную информацию о характере распределения полимера на поверхности дало изучение процесса возмущения поверхностных групп ОН двуокиси кремния образующимися макромолекулами. Зависимость концентраций свободных ($n_{\text{ОН}}^c$) и возмущенных водородной связью ($n_{\text{ОН}}^e$) групп ОН от количества полимера (или мономера) на поверхности приведена на рис. 3. Видно, что при адсорбции мономеров $n_{\text{ОН}}^c$ практически линейно падает до 0 с возрастанием заполнения поверхности мономером до монослоистого. Тангенс угла наклона этой кривой дает количество группы ОН, возмущаемых одной молекулой адсорбата α , которое для мономеров ВА и MMA близко к единице. Величина α для обоих полимеров несколько < 1 и монотонно уменьшается с возрастанием количества полимера. Следует отметить, что полученные результаты указывают на достаточно равномерное распределение образующихся полимеров на по-

верхности. Из рис. 3 видно, в частности, что при образовании эффективного монослоя полимеров ($3,4 \text{ мкмоль/м}^2$) $\sim 2/3$ групп OH поверхности «заняты» полимером. Таким образом, имеющиеся данные, вероятно, вполне согласуются с моделью относительно плотных двумерных макромолекулярных клубков при стохастически-равномерном распределении клубков по поверхности. Экспериментальные данные не требуют введения представлений о преимущественной прививке новых цепей к уже образовавшимся на поверхности [4] или о преимущественном протекании полимеризации лишь на некоторых участках поверхности адсорбента [5].

Интересно отметить, что полимерные цепи, непосредственно синтезированные на поверхности, имеют заметно более высокие значения p , чем цепи с близкими ММ, нанесенные на поверхность аэросила путем адсорбции из различных растворов [13, 15]. Причины этих различий требуют специального рассмотрения.

Результаты настоящей работы, по нашему мнению, достаточно непротиворечиво могут быть интерпретированы в рамках модели двумерного макромолекулярного клубка, образованного случайным блужданием звеньев цепи на плоскости с учетом эффекта исключенного объема. Такую интерпретацию предполагаем провести в последующих сообщениях после рассмотрения других полученных нами экспериментальных результатов по этой проблеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брук М. А., Павлов С. А., Исаева Г. Г., Юницкая Е. Я., Кирников С. В., Абкин А. Д. // Радиационная химия и технология мономеров и полимеров. Киев, 1985. С. 101.
2. Брук М. А. Дис... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983.
3. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. // Адсорбция и адсорбенты. Вып. 9. Киев, 1982. С. 61.
4. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
5. Блыскош Г. С., Янова Л. П., Таубман А. Б., Рябчикова Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 4. С. 900.
6. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2631.
7. Мономеры/Под ред. Коршака В. В. М., 1951.
8. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 889.
9. Павлов С. А. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., 1972.
11. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971.
12. Фомин В. В. // Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Новосибирск, 1982. С. 5.
13. Калниньш К. К., Красовский А. Н., Беленький Б. Г., Андреева Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2304.
14. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
15. Takahashi A., Kawaguchi M. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 46. P. 1.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.II.1986

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF CONFORMATIONAL FEATURES OF POLYVINYL ACETATE AND POLYMETHYL METHACRYLATE SYNTHESIZED ON THE SILICA SURFACE

Pavlova L. V., Pavlov S. A., Bruk M. A.

Summary

Conformational features and three-dimensional distribution of PVA and PMMA chains synthesized on the surface of fine-dispersed silica by polymerization of monomers adsorbed from the gaseous phase have been studied by IR-spectroscopy methods. The fraction of chain units related with the surface for polymers obtained in various experimental conditions has been determined. The influence of initial filling of the surface with a monomer, of yield and MM of formed polymers on their conformations is discussed.