

© 1991 г. А. А. Тагер, С. М. Юшкова, О. А. Пыжьянова

## АДСОРБЦИЯ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ИЗ ИХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА

Изучены изотермы адсорбции полибутилметакрилата и ПВХ из их растворов на поверхности немодифицированного и модифицированного метилвинилхлорсиланом аэросила. Рассчитаны толщины адсорбционных слоев. Калориметрически определены по методике Киллмана интегральные энталпии адсорбции, энталпия погружения и энталпии взаимодействия растворителя с поверхностью наполнителя. Показано, что последние в зависимости от природы поверхности могут быть не только отрицательными, но и положительными. Показано, что энталпии адсорбции по величине очень малы, следовательно, цепи полимера имеют мало контактов с поверхностью и, по-видимому, находятся в адсорбционных слоях в свернутых конформациях. Разность между теплотой погружения и теплотой адсорбции не всегда равна теплоте смачивания, поскольку большую роль должно играть взаимодействие между цепями полимера в свернутых конформациях, которым пренебрегать нельзя.

Первые работы по адсорбции полимеров из растворов на твердой поверхности возникли в 50-х годах в связи с задачами создания наполненных полимерных материалов. Несмотря на то что не всегда существует прямая связь между адсорбируемостью полимеров из раствора и их адгезией к твердой поверхности в отсутствие растворителя [1], работы по адсорбции из растворов дают представление о структуре, толщинах адсорбционных слоев, конформации макромолекул в граничных слоях, а также об энергии взаимодействия адсорбированного полимера с твердой поверхностью. Это взаимодействие можно изменить, обрабатывая поверхность наполнителя различными органическими веществами [2]. О нем судят по величинам энталпии адсорбции, которую большей частью определяют по уравнению Клаузиуса – Клейперона на основании изотерм адсорбции, полученных при нескольких температурах. Однако такой метод определения энталпии адсорбции может привести к неправильным результатам. Более точным является метод непосредственного калориметрического определения энталпии адсорбции.

Цель настоящей работы – изучение изотерм адсорбции полибутилметакрилата (ПБМА) и ПВХ из их растворов на поверхности аэросила, немодифицированного и модифицированного метилвинилхлорсиланом (МВДХС) и калориметрическое определение энталпии адсорбции. При этом мы исходили из работ Киллмана [3], который различает интегральную энталпию адсорбции и энталпию погружения.

Интегральная энталпия адсорбции полимера из раствора при определенной величине количества адсорбированного полимера представляет собой алгебраическую сумму нескольких вкладов

$$-\Delta H(\theta) = -n\Delta H_{\text{па}} + n\Delta H_{\text{жa}} + n\Delta H_{\text{жп}} + \Delta H_{\text{пп}}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{па}}$  – энталпия связи полимер – адсорбент;  $\Delta H_{\text{жa}}$  – энталпия связи жидкость – адсорбент;  $\Delta H_{\text{жп}}$  – энталпия десольватации (энталпия связи полимера с растворителем, которая разрывается при переходе полимера из раствора на адсорбент);  $\Delta H_{\text{пп}}$  – энталпия взаимодействия цепей полимера в адсорбционном слое);  $n$  – число адсорбционных центров, занятых сегментами полимера.

Энталпия погружения  $\Delta H_i(\theta)$  представляет собой экспериментально определяемую величину, получаемую при разбивании ампулы с сухим адсорбентом в калориметрической камере с раствором полимера. Она также является суммой нескольких вкладов:

$$-\Delta H_i(\theta) = -\Delta H_{\text{па}}(n - n_0)\Delta H_{\text{жa}} + n\Delta H_{\text{жп}} + \Delta H_{\text{пп}}, \quad (2)$$

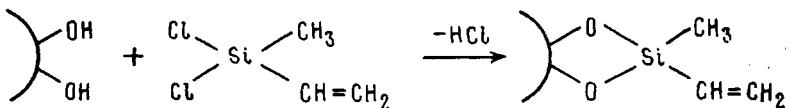
где  $n_0$  — общее число адсорбционных центров на поверхности адсорбента.

Сравнивая уравнения (1) и (2) и пренебрегая энталпией взаимодействия между адсорбированными цепями полимера, Киллман приходит к уравнению вида

$$\Delta H_t(\theta) = \Delta H(\theta) + n_0 \Delta H_{\text{жк}} \quad (3)$$

Следовательно, интегральная энталпия адсорбции и энталпия погружения должны различаться на величину энталпии смачивания жидким растворителем твердой поверхности. Киллман на примере адсорбции ПЭГ из растворов в разных растворителях на поверхности аэросила показал справедливость уравнения (3). Однако, как следует из ряда работ [4], пренебречь энталпиею взаимодействия цепей полимера в адсорбционных слоях нельзя.

Исследовали образцы ПБМА и ПВХ с  $M=25 \cdot 10^4$  и  $5,5 \cdot 10^4$  соответственно. Адсорбентом служил аэросил с удельной поверхностью  $293 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , который сушили в термовакуумном шкафу при  $473 \text{ К}$  и остаточном давлении  $\sim 10 \text{ Па}$  в течение 3 сут. Поверхность аэросила модифицировали, обрабатывая его МВДХС. При этом происходила химическая реакция [5]



Следовательно, поверхность модифицированного аэросила покрыта углеводородными группами.

Количество адсорбированного полимера ( $a$ , кг/кг адсорбента) определяли при  $298 \pm 0,05 \text{ К}$  по разности концентрации раствора до и после адсорбции, измеренных с помощью рефрактометра ИРФ-23. Источником света служил гелий-неоновый лазер марки ЛГН-105 с длиной волны излучения  $\lambda=0,6328 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . Расчет производили по уравнению

$$a = \frac{(c_1 - c_2)m_p M_{\text{зв}}}{m_{\text{адс}}}, \quad (4)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрация раствора до и после адсорбции, вес.%;  $m_p$  — масса раствора полимера;  $m_{\text{адс}}$  — масса адсорбента;  $M_{\text{зв}}$  — молекулярная масса звена полимера.

Максимальное количество адсорбированного полимера  $a_{\text{макс}}$  рассчитывали по уравнению Ленгмюра, которое в линейной форме имеет вид

$$\frac{c}{a} = \frac{A}{a_{\text{макс}}} - \frac{1}{a_{\text{макс}}} c \quad (5),$$

( $A$  — постоянная).

Из графика зависимости  $\frac{c}{a} = f(c)$  по котангенсу угла наклона прямой находили значение  $a_{\text{макс}}$ , которое относили к удельной поверхности адсорбента, и получали значение  $\Gamma_{\text{макс}}$ , т. е. максимальное количество адсорбированного полимера на единицу поверхности адсорбента.

Толщину адсорбционного слоя полимера  $h$  находили по уравнению

$$h = \frac{\Gamma_{\text{макс}} M_{\text{зв}}}{d}, \quad (6)$$

где  $M_{\text{зв}}$  — молекулярная масса звена полимера и  $d$  — плотность полимера.

Термохимические исследования проводили при  $298 \text{ К}$  на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1. Максимальная относительная погрешность опытов не превышала  $\pm 2\%$ . Интегрирование кривой

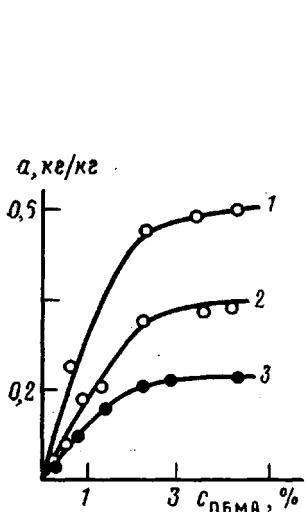


Рис. 1

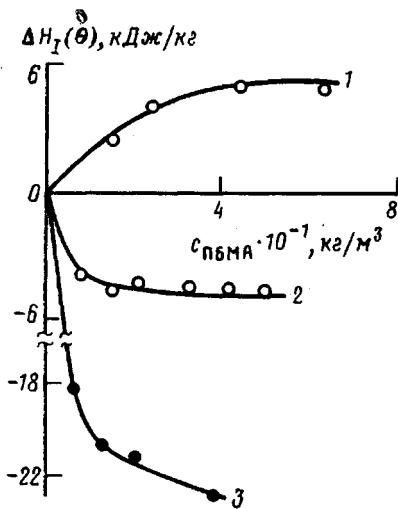


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции ПБМА (1, 2) и ПВХ (3) из их растворов на поверхности, обработанного МВДХС (1) и необработанного (2, 3) аэросила

Рис. 2. Энталпии погружения в растворы ПБМА (1, 2) и ПВХ (3), обработанного МВДХС (1) и необработанного (2, 3) аэросила

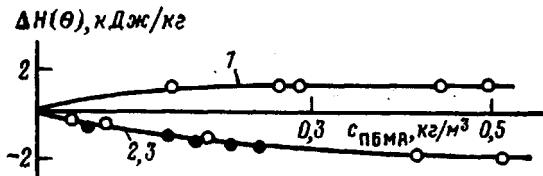


Рис. 3. Энталпии адсорбции ПБМА (1, 2) и ПВХ (3) на обработанной МВДХС (1) и на необработанной (2, 3) поверхности аэросила

тепловыделения производили с помощью ЭВМ по специальной программе.

Интегральную энталпию адсорбции, согласно Киллману [3], определяли разбиванием ампулы с концентрированным раствором ПБМА в хлороформе ( $X\Phi$ ) в калориметрической камере с суспензией адсорбента в  $X\Phi$ . Полученную величину исправляли на величину энталпии разбавления, которую измеряли в отдельных опытах. Теплоты погружения определяли, разбивая ампулу с сухим адсорбентом в калориметрической камере с раствором ПБМА в  $X\Phi$ . Теплоту взаимодействия  $X\Phi$  и ТГФ с аэросилом определяли, разбивая ампулу с сухим аэросилом в жидкости.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции ПВХ из его раствора в ТГФ на аэросиле и изотермы адсорбции ПБМА из его растворов в  $X\Phi$  на немодифицированном и модифицированном аэросиле. Они имеют вид кривых с насыщением и напоминают изотермы адсорбции других полимеров на твердых поверхностях. Изотерма адсорбции  $X\Phi$  на модифицированном аэросиле проходит выше, чем на немодифицированном. В табл. 1 приведены значения  $\Gamma_{\max}$  и толщины адсорбционных слоев, которые не очень велики. При этом величина  $h$  на модифицированном аэросиле больше, чем на немодифицированном.

В табл. 2 приведены теплоты взаимодействия  $X\Phi$  и ТГФ с поверхностью аэросила, а на рис. 2 и 3 — энталпии погружения и энталпии адсорбции.

Взаимодействие жидкости с твердой поверхностью принято называть смачиванием, и тепловой эффект этого процесса является одной из мер

Таблица 1

Величины  $\Gamma_{\text{макс}}$  и  $h$  для полимеров, адсорбированных из растворов на поверхности аэросила

Полимер	Адсорбент	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^3$ , моль/м <sup>2</sup>	$h \cdot 10^{10}$ , м
ПБМА	Аэросил	1,82	24
	Аэросил, обработанный МВДХС	2,38	32
ПВХ	Аэросил	3,61	16

Таблица 2

Теплоты взаимодействия наполнителей с растворителями

Наполнитель	Растворитель	Теплота взаимодействия, Дж/г
Аэросил	ХФ	+12,3
Аэросил, обработанный МВДХС	ХФ	+16,8
Аэросил	ТГФ	-32,2

смачивания. Как правило, энталпия (теплота) смачивания является величиной отрицательной, т. е. смачивание сопровождается выделением тепла [6]. Экзотермичность процесса обусловлена тем, что твердая поверхность при этом не изменяется, т. е. на это не затрачивается тепла, а тепловой эффект взаимодействия жидкости с твердой поверхностью при смачивании больше, чем теплота взаимодействия жидкость — жидкость. При смачивании аэросила ТГФ наблюдается экзотермический эффект. Однако ХФ смачивает немодифицированный и модифицированный аэросил с поглощением тепла. По-видимому, это связано с плохим взаимодействием ХФ с оставшимися на поверхности аэросила группами OH и с худшим взаимодействием ХФ с поверхностью аэросила, покрытой углеводородными группами. Известно, что ХФ смешивается с алифатическими углеводородами с поглощением тепла [7].

Из рис. 2 и 3 следует, что энталпия адсорбции отличается от энталпии погружения, но разность между ними не всегда равна теплоте смачивания, как это следует из уравнения (3). Для системы ПВХ — аэросил энталпия смачивания ХФ поверхности аэросила отрицательна и по порядку величины близка к теплоте погружения. Поэтому энталпия адсорбции мала и отрицательна. Для системы аэросил — ХФ энталпия смачивания положительна и по абсолютной величине больше, чем энталпия погружения аэросила в раствор ПБМА. Поэтому в согласии с уравнением (3) теплота адсорбции ПБМА на аэросиле должна быть величиной отрицательной, а сна положительна. Теплота смачивания ХФ поверхности модифицированного аэросила также положительна, как и теплота адсорбции ПБМА на поверхности модифицированного аэросила. Эти данные показывают, что уравнение (3) не всегда выполняется.

Полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения о строении адсорбционного слоя полимера. Известно, что наибольшие величины энталпии адсорбции должны быть в том случае, когда цепь лежит на поверхности и образует с ней много контактов. Малые отрицательные величины энталпии адсорбции, а также ее положительное значение свидетельствуют о небольшом числе контактов цепей с поверхностью наполнителя. Это означает, что в адсорбционном слое цепи находятся в свернутых конформациях. Особенно ослаблено взаимодействие между ПБМА и модифицированным аэросилом. Толщина адсорбционного слоя

в этом случае больше, чем на немодифицированном аэросиле, а взаимодействие с поверхностью значительно хуже. Поэтому понятно, что полимер занимает на поверхности малое число адсорбционных центров, и очень велико значение энталпии смачивания поверхности растворителем, которая в зависимости от природы поверхности может быть не только отрицательной, но и положительной величиной, как и теплота адсорбции. Но кроме этого следует учитывать энталпию взаимодействия звеньев полимера в свернутых конформациях, которая должна быть тем больше, чем хуже цепи взаимодействуют с поверхностью наполнителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 259 с.
2. Толстая С. Н. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 348.
3. Killmann E. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 864.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 343 с.
5. Газер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. Л., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Гузеев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 754.
6. Вуюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., 1975. 512 с.
7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
24.09.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Н. Н. Песчанская, П. Н. Якушев

#### О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ СПЕКТРОВ СКОРОСТЕЙ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

Для определения температурных областей релаксации полимеров применен метод построения зависимостей скоростей малых неупругих деформаций ползучести от температуры, которые имеют вид спектров с максимумами. Скорость ползучести, равную  $\sim 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, измеряли с точностью  $\sim 1\%$  по интерферограмме. На примере ПК показано, что данная методика имеет большую разрешающую способность по сравнению с методом внутреннего трения, дающим в традиционном варианте широкую полосу вторичного перехода, тогда как метод ползучести обнаруживает четыре максимума в той же области температур. Показана различная реакция составляющих спектра на время действия нагрузки и на термоциклирование. Обсуждаются дискуссионные вопросы строения спектров и отнесения релаксационных переходов.

Известно, что все твердые тела по-разному рассеивают энергию, вносимую извне, при изменении температуры или частоты воздействия, т. е. обладают определенным спектром времен релаксации (релаксационным спектром, спектром молекулярных движений). Наиболее явно релаксационные процессы выражены у полимеров, поэтому именно для полимеров доказано влияние молекулярной подвижности на температурные зависимости динамического модуля, прочности, деформационной способности, а также активационных характеристик деформации материала [1–7].

В плане прогнозирования свойств полимеров существенны некоторые дискуссионные моменты теории и практики спектров. Например, построение корреляционных частотно-температурных зависимостей ( $\lg v_c - 1/T$ ) выявляет переходы в виде трех-четырех ветвей на релаксационной карте полимера, однако нет уверенности в том, что разные методики и разные частоты на одной ветви определяют движения одного и того же типа, поскольку разброс точек, особенно на низкотемпературных кривых, бы-