

УДК 541.64:543.422.4

ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОСТИ

© 1995 г. П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, Т. И. Белякова

Тверской государственный университет 170000 Тверь, ул. Желябова, 33

Поступила в редакцию 01.02.94 г.

Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние различных растворителей, пластификаторов, глицерина и ММА на поглощение ПММА в области валентных колебаний групп ОН. Установлено, что сорбция пластификаторов ПММА (этилового и пропилового спиртов), как и воды (еще в большей степени), ведет к увеличению ИК-поглощения в указанной области. При воздействии растворителя (диацетоновый спирт, этилцеллозоль, ММА) на ПММА сначала происходит некоторый рост интенсивности валентных колебаний групп ОН вследствие сорбции растворителя, а затем существенное уменьшение, обусловленное уменьшением эффективной толщины полимерного образца в результате его растворения.

Полимерные оптические волокна (**ПОВ**) можно получать не только из расплава, но и из раствора [1]. При их изготовлении на стадии формования часто используют пластификаторы, а стадию вытягивания осуществляют в жидкости. В ранних исследованиях [2 - 4] было установлено, что даже следы атмосферной влаги оказывают существенное влияние на ИК-спектр ПММА и светопропускание ПОВ с ядром из ПММА. Вопрос же о влиянии других жидкостей, в том числе и остаточного мономера, на спектральные характеристики ПОВ остается практически незученым.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование влияния сорбции различных жидкостей на ИК-спектр поглощения ПММА. Дело в том, что изменение поглощения вследствие сорбции жидкости в области основных тонов (в средней ИК-области) неизбежно ведет к изменению поглощения в области обертонных колебаний

(ближней ИК и видимой области), а следовательно, и светопропускания ПОВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись пленки ПММА ($\bar{M}_w = 8 \times 10^4$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.5$) толщиной 20 - 30 мкм, которые получали из раствора в ТГФ отливкой на стекле. В качестве изучаемых жидкостей использовали этиловый, пропиловый и изопропиловый спирты, использующиеся как пластификаторы при переработке ПММА; диацетоновый спирт и этилцеллозоль, являющиеся растворителями; глицерин и ММА (таблица). Параметры растворимости δ для указанных жидкостей и ПММА заимствованы из литературы [5, 6].

Измерения сорбции жидкости проводили следующим образом. Пленку ПММА погружали непосредственно в жидкость на заданное время. Затем ее вынимали из жидкости, с помощью мягкой

Свойства жидкостей и ПММА, используемых в работах [5, 6]

Соединение	Химическая формула	Параметр растворимости δ , ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$	Плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	$T_{\text{кип}}$, $^{\circ}\text{C}$
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	53.1	0.79	78.4
Пропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	49.8	0.82	97.2
Изопропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	48.5	0.78	82.4
Этилцеллозоль	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	39.7	0.97	135.0
Диацетоновый спирт	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	38.9	0.94	165.0
Глицерин	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	–	1.26	290.0
MMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	38.5	0.94	100.0
ПММА	$[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$	38.1	1.19	–

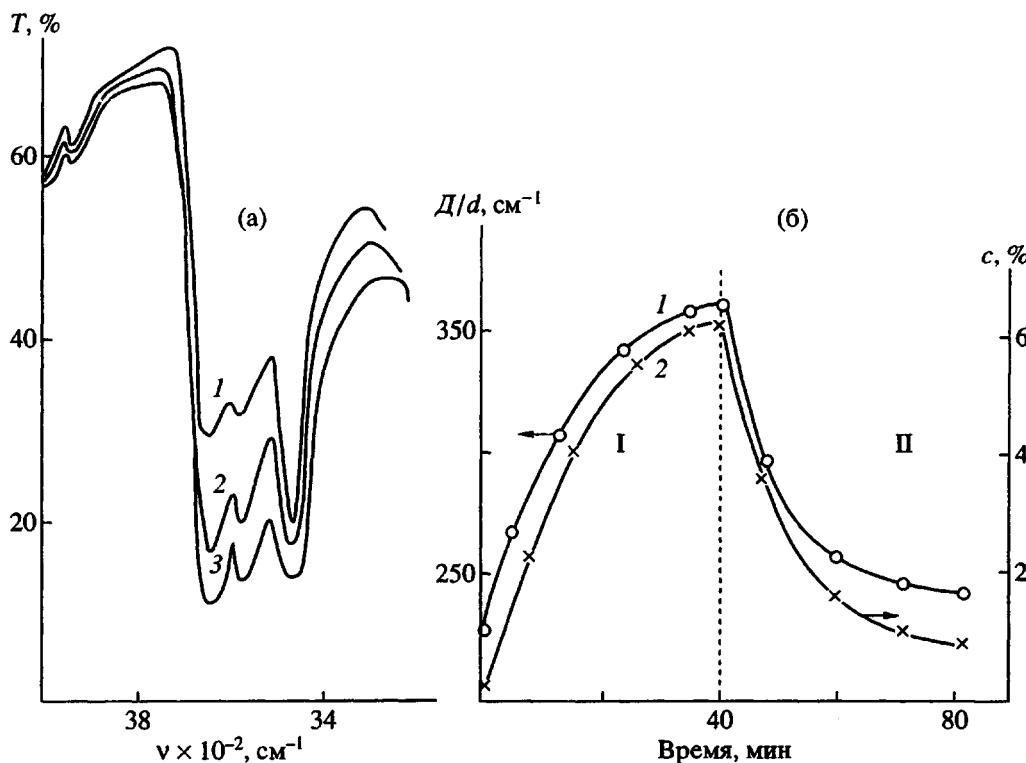


Рис. 1. Изменение пропускания (а) пленки ПММА ($d = 22$ мкм) при ее увлажнении в этиловом спирте: 1 – исходная пленка (до увлажнения); 2, 3 – время увлажнения 10 и 30 мин соответственно, а также кинетические кривые (б) сорбции (I)–десорбции (II) этанола пленкой ПММА ($d = 32$ мкм) при комнатной температуре по данным ИК-спектроскопии (1) и гравиметрического метода (2).

ткани удаляли избыток жидкости с поверхности пленки и осуществляли запись ИК-спектра.

ИК-спектры пленок получали на спектрофотометрах "Перкин-Эльмер" (модель 180) и "Спеккорд" (модель М-80). Параллельно с методом ИК-спектроскопии процесс сорбции–десорбции жидкости в ПММА изучали весовым (гравиметрическим) методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе сорбции ПММА этилового и пропилового спирта, как и в случае воды [4], наблюдается рост интенсивности ИК-полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям $\nu_{as}(\text{OH})$ и $\nu_s(\text{OH})$ соответственно на частотах 3650 и 3560 см⁻¹ (рис. 1а). Следует отметить, что в ИК-спектре исходной пленки уже присутствуют полосы поглощения, ответственные за валентные колебания групп OH. Наличие воды в исходной пленке ПММА обусловлено равновесной атмосферной влагой. Изучение кинетики сорбции рассматриваемых жидкостей, являющихся пластификаторами для ПММА, показало (рис. 1б), что наиболее интенсивное их поглощение происходит в течение первых 20 мин, а затем кривая

сорбции постепенно выходит на насыщение. Процесс десорбции жидкостей из ПММА завершался в пределах 25 мин (рис. 1б). Данные ИК-спектроскопии по сорбции–десорбции этанола и пропанола совпадали с результатами весового метода (рис. 1б, кривые 1 и 2). При увлажнении пленки ПММА в этаноле (при комнатной температуре) сорбировалось 6.2% спирта (рис. 1б, кривая 2), а пропанола – 4.3% от веса исходной пленки. Из ИК-данных также следует, что ПММА сорбирует больше этанола, чем пропанола. Большее количество этанола, сорбируемое пленкой ПММА, по-видимому, обусловлено меньшими размерами и большей подвижностью молекул этанола. Отметим также, что влияние указанных пластификаторов на область $\nu(\text{OH})$ еще более существенно по сравнению с водой [2]. Следовательно, и их влияние на светопропускание ПОВ с ядром из ПММА также велико.

На рис. 2 представлена зависимость экстинкции ИК-полосы поглощения на частоте 3650 см⁻¹ от содержания сорбируемого этанола пленкой ПММА (в процентах от веса исходной пленки), полученная путем исключения параметра времени из сорбционно–десорбционных кривых (кривые 1 и 2 на рис. 1). Из рис. 2 видно, что экстинкция полосы 3650 см⁻¹ линейно увеличивается с

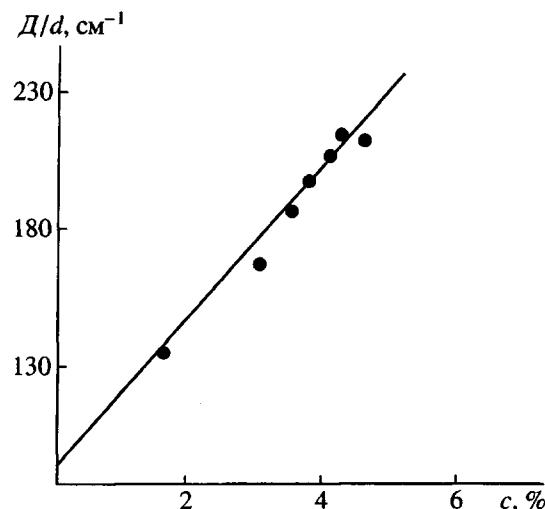


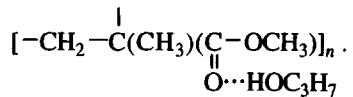
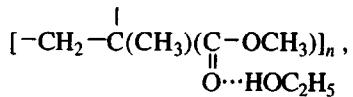
Рис. 2. Изменение экстинкции полосы поглощения $\nu_{as}(\text{OH})$ на частоте 3650 см⁻¹ в ИК-спектре ПММА в зависимости от концентрации в нем пропилового спирта.

ростом концентрации сорбируемого пленкой спирта. При этом в исходной пленке присутствует некоторое количество воды, обусловленное атмосферной влагой, так как прямая не выходит из начала координат. Таким образом, в дальнейшем метод ИК-спектроскопии может быть с успехом использован для количественной оценки сорбируемой жидкости в ПММА.

Параметр растворимости этанола и пропанола, являющихся пластификаторами ПММА, существенно отличается от $\delta_{\text{ПММА}} = 38.1$ (Дж/см³)^{1/2}. Так, $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 53.1$ (Дж/см³)^{1/2}, $\delta_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 49.8$ (Дж/см³)^{1/2}. Поэтому процесс их сорбции может протекать, например, по механизму межструктурной пластификации [7]. Пластификатор не проникает внутрь надмолекулярных образований, а попадает в первую очередь в микротрещины, имеющиеся в полимере, постепенно заполняя их, и распределяется на поверхности надмолекулярных образований. Из-за высокой скорости диффузии молекул спирта в ПММА происходит довольно быстрое и равномерное распределение их по всему объему полимера.

Быстрое протекание десорбции указанных пластификаторов свидетельствует о том, что этанол и пропанол слабо взаимодействуют с полимером. Однако полного восстановления интенсивности ИК-полос поглощения валентных колебаний групп OH не происходило. Это, по-видимому, может быть связано с тем, что небольшое коли-

чество молекул спирта образуют водородные связи с молекулами ПММА



Доля молекул спирта, участвующих в образовании водородной связи, мала, так как количество активных эфирных групп невелико из-за различной конформации цепей ПММА [8].

При сорбции изопропилового спирта пленкой ПММА, наоборот, наблюдалось снижение интенсивности валентных колебаний групп OH на частотах 3650 и 3560 см⁻¹ (рис. 3а), что связано с уменьшением концентрации групп OH воды в полимере. По окончании увлажнения в процессе десорбции спирта наблюдали практически полное восстановление интенсивности указанных выше полос поглощения.

Характер кинетических изменений интенсивности ИК-полосы поглощения 3650 см⁻¹ в результате сорбции–десорбции изопропанола пленкой ПММА иллюстрирует рис. 3б. Видно, что наиболее значительное вытеснение воды из пленки ПММА происходит в течение первых 20 мин. После выдерживания пленки на воздухе наблюдается практически полное восстановление интенсивности полос поглощения. Изучение кинетики сорбции–десорбции изопропанола гравиметрическим методом (рис. 3, кривая 2) показало картину, совпадающую с ИК-данными.

Уменьшение концентрации групп OH в пленке ПММА при ее выдерживании в изопропаноле связано, по-видимому, с тем, что группы OH изопропанола, образуя водородные связи с молекулами воды, находящимися в пленке ПММА (атмосферная влага), оттягивают воду из образца. Изопропанол в данном случае выступает как осушитель. Однако полного исчезновения полос поглощения $\nu_{as}(\text{OH})$ и $\nu_s(\text{OH})$ не происходит, что может быть связано с проникновением небольшого количества молекул изопропанола в микротрещины.

При выдерживании пленки на воздухе наблюдали практически полное восстановление интенсивности указанных выше полос до исходного значения, что связано с процессом сорбции влаги пленкой ПММА из окружающей среды. Различный характер процесса сорбции–десорбции пропанола и изопропанола может быть обусловлен повышенным содержанием атмосферной влаги в пленке ПММА для изопропанола (рис. 3), по сравнению с этанолом и пропанолом (рис. 1). Избыток

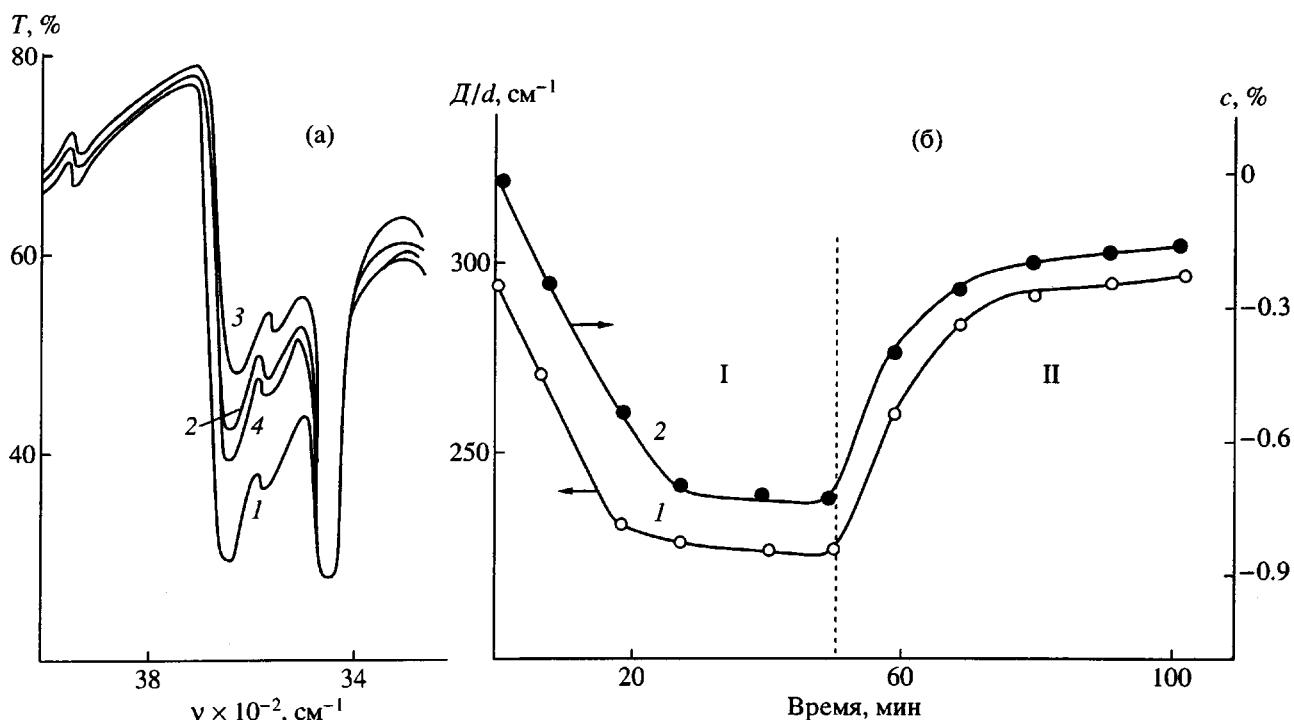


Рис. 3. Изменение пропускания (а) пленки ПММА ($d = 22 \text{ мкм}$) при ее увлажнении в изопропиловом спирте: 1 – исходная пленка (до увлажнения); 2, 3 – время увлажнения 10 и 35 мин; 4 – через 5 мин после увлажнения, а также кинетические кривые (б) сорбции (I)–десорбции (II) изопропанола пленкой ПММА ($d = 22 \text{ мкм}$) при комнатной температуре по данным ИК-спектроскопии (1) и гравиметрического метода (2).

влаги в ПММА мешает проникновению в него пластификатора.

Помещение пленки ПММА в глицерин, используемый в качестве теплоносителя при вытягивании ПОВ [9], при 120°C приводит к существенному снижению интенсивности валентных колебаний групп OH на частотах 3650 и 3560 см^{-1} . При этом значительное вытеснение воды из пленки ПММА происходит очень быстро в течение первых 10 мин выдержки в глицерине. Гравиметрический метод показал, что, действительно, при выдержке пленки в глицерине уменьшается ее вес. Снижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний групп OH связано со способностью глицерина поглощать воду из образца, особенно при высокой температуре. При этом сам глицерин внутрь пленки не проникает. Глицерин способен поглощать до 50% воды от собственного веса [10]. Следовательно, глицерин, используемый при вытяжке ПОВ, не оказывает существенного влияния на их светопропускание.

При сорбции этилцеллозольва и диацетонового спирта, являющихся растворителями ПММА (δ этилцеллозольва и диацетонового спирта равны 39.7 и $38.9 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ соответственно), сначала происходит увеличение, а затем снижение интенсивности валентных колебаний групп OH (рис. 4а). Кинетику сорбции–десорбции диацето-

нового спирта и этилцеллозольва иллюстрирует рис. 4б. Из кинетических зависимостей видно, что увеличение интенсивности колебаний $\nu(\text{OH})$ в ПММА происходит первые 20 мин, затем наблюдается снижение интенсивности. При выдержке образца на воздухе после увлажнения не обнаружено восстановления указанных полос поглощения.

При увлажнении пленки ПММА в этилцеллозольве и диацетоновом спирте сначала наблюдается рост интенсивности рассматриваемых полос поглощения в результате сорбции растворителя ПММА, а затем ее падение вследствие растворения пленки и уменьшения ее эффективной толщины. Растворение ПММА осуществляется по-разному, в зависимости от параметра растворимости. Параметр растворимости диацетонового спирта несколько ближе к $\delta_{\text{ПММА}}$ в отличие от целлозольва, поэтому растворение ПММА в диацетоновом спирте протекало быстрее, что подтверждают и ИК-данные (кривые 1 и 2 на рис. 4).

В процессе сорбции MMA пленкой ПММА сначала происходит увеличение интенсивности полос поглощения на частотах 3650 и 3560 см^{-1} (рис. 5а) и на частоте 1610 см^{-1} (рис. 5б), отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C})$. Оказалось, что и в исходной пленке полоса 1610 см^{-1} имеет заметную интенсивность, что может

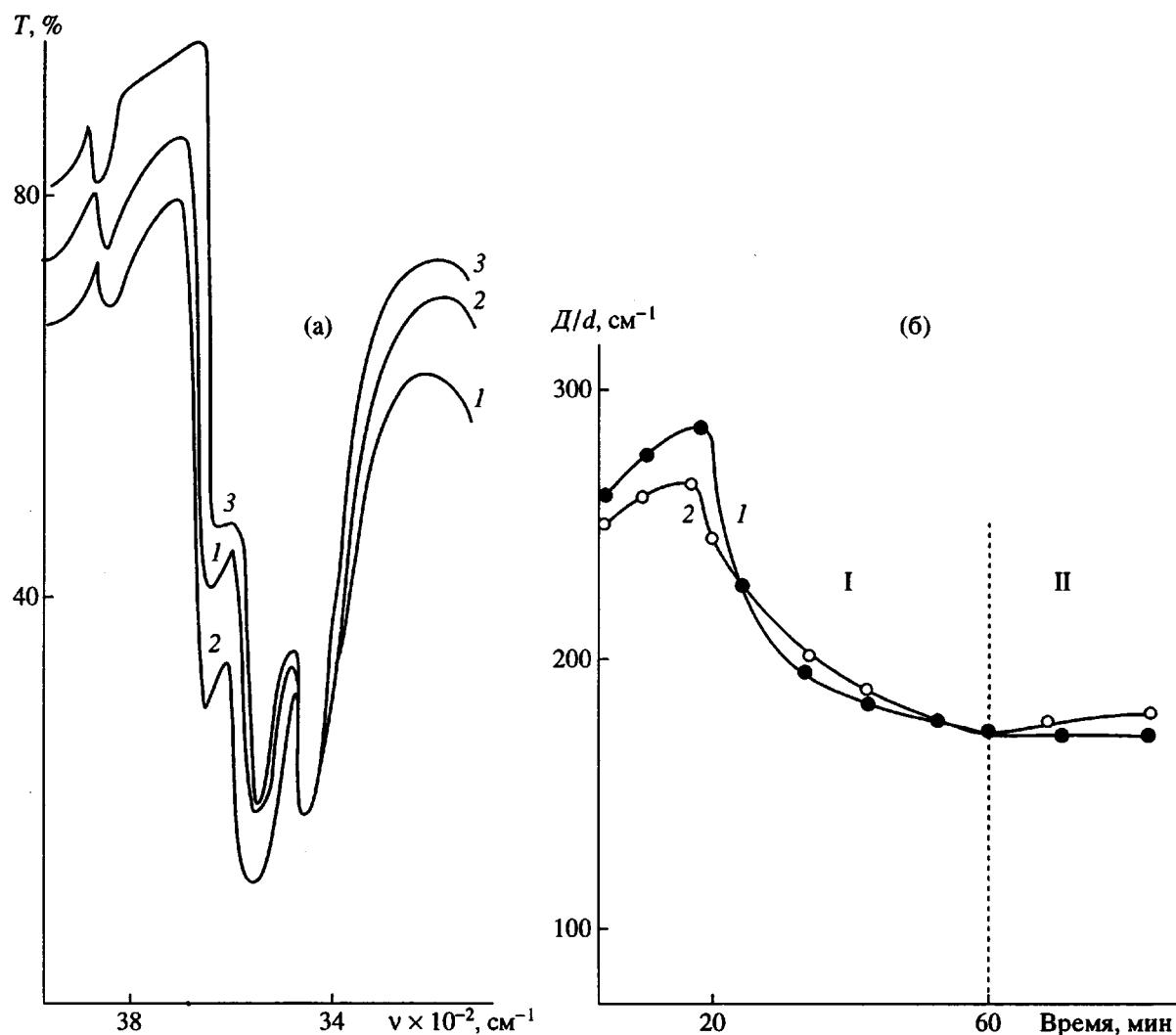
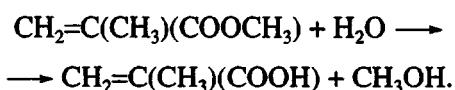


Рис. 4. Изменение пропускания (а) пленки ПММА ($d = 24 \mu\text{м}$) при ее увлажнении в диацетоновом спирте: 1 – исходная пленка (до увлажнения); 2, 3 – время увлажнения 15 и 60 мин, а также кинетические кривые (б) сорбции (I)–десорбции (II) диацетонового спирта (1) и этилцеллозолида (2) по данным ИК-спектроскопии.

свидетельствовать о наличии остаточного мономера в ПММА. На рис. 5в представлены кривые сорбции–десорбции MMA в пленке ПММА, полученные гравиметрическим методом и ИК-спектроскопией. Видно, что рост интенсивности колебаний $\nu(\text{OH})$ (кривая 1) и концентрации воды в пленке (кривая 2) прекращается за первые 10–15 мин, затем происходит их быстрое снижение. При выдержке пленки на воздухе заметного изменения интенсивности валентных колебаний OH и веса пленки не наблюдали.

MMA является прекрасным растворителем для ПММА (их параметры растворимости практически совпадают). Поэтому диффузия молекул MMA в полимер протекает очень быстро. Об этом свидетельствует рост интенсивности валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и увеличе-

ние веса пленки в первые минуты сорбции. Рост интенсивности колебаний $\nu(\text{OH})$ может происходить вследствие взаимодействия между молекулами MMA и воды, в результате которого образуется метанол и метакриловая кислота



Метанол является пластификатором для ПММА и сильно гидрофильным соединением, поэтому его присутствие усиливает эффект кажущейся растворимости воды в ПММА [2] и это способствует увеличению интенсивности колебаний $\nu(\text{OH})$. Быстрое уменьшение интенсивности колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ и веса пленки при последующей выдержке образца в MMA обусловлено десорбцией воды из полимера и уменьшением эффек-

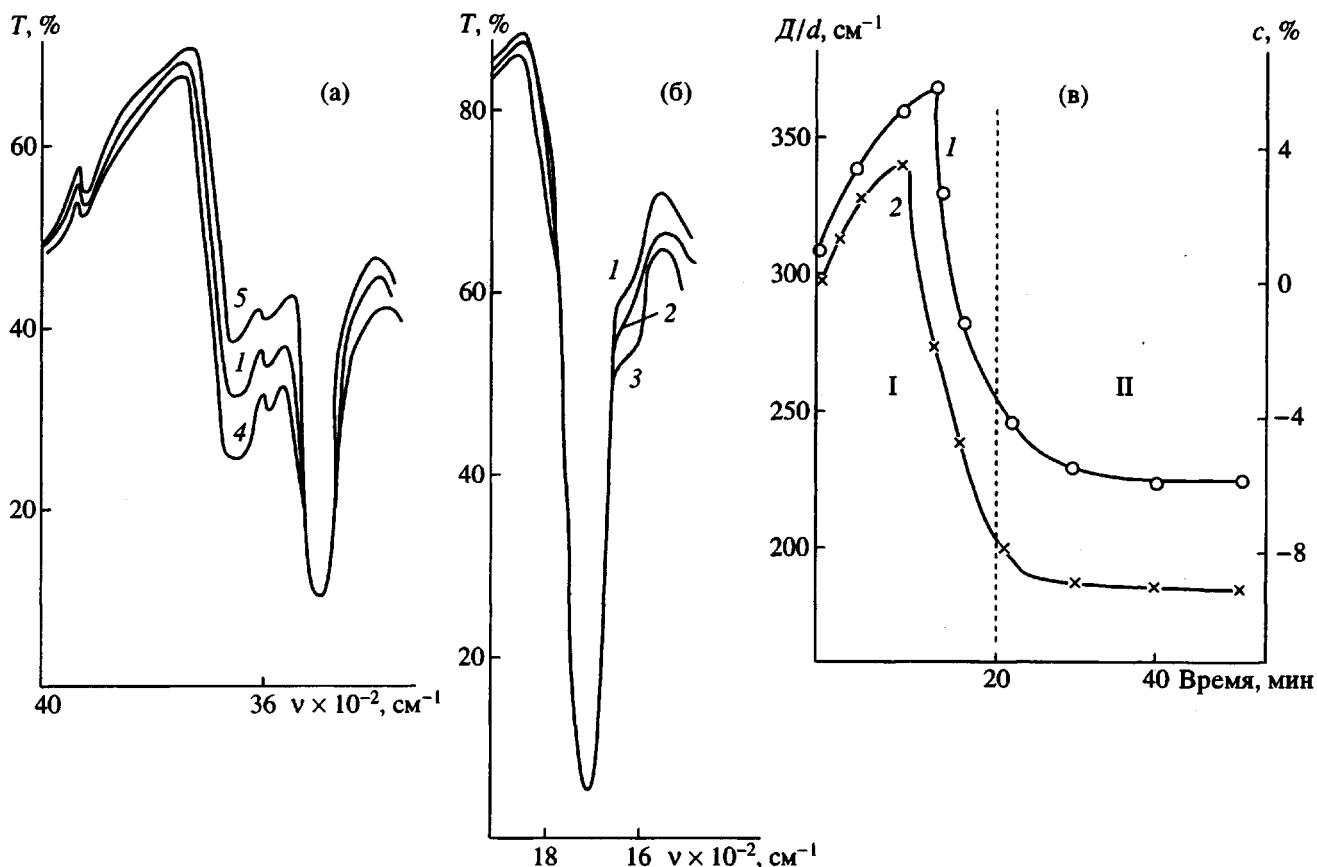


Рис. 5. Изменение пропускания (а, б) пленки ПММА ($d = 24$ мкм) при ее увлажнении в ММА: 1 – исходная пленка (до увлажнения); 2 - 5 – время увлажнения 2, 4, 10 и 20 мин соответственно. Показаны также кинетические кривые (в) сорбции (I)–десорбции (II) MMA в пленке ПММА ($d = 24$ мкм) при комнатной температуре по данным ИК-спектроскопии (1) и гравиметрического метода (2).

тивной толщины пленки в результате ее растворения. Именно конкуренцию двух процессов (сорбции MMA пленкой ПММА и растворения пленки в MMA) отражают кинетические зависимости, представленные на рис. 5в. Следует отметить, что при увлажнении ПММА в MMA происходило быстрое растворение полимера, поэтому время выдержки пленки в MMA ограничено 20 минутами. Некоторое уменьшение интенсивности $\nu(\text{OH})$ и веса пленки при ее выдержке на воздухе связано с незначительной десорбцией MMA из ПММА.

Таким образом, воздействие жидкости на ПММА может носить различный характер в зависимости от ее природы. Однако в тех случаях, когда в результате сорбции жидкости происходит рост интенсивности валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, одновременно наблюдается увеличение поглощения в области обертонных колебаний [2 - 4], а следовательно снижение светопропускания ПОВ в видимой и ближней ИК-областях. Все рассмотренные жидкости, за исключением глицерина,

безусловно оказывают заметное влияние на светопропускание ПОВ с ядром из ПММА.

Авторы благодарят А.М. Барана, З.Н. Лаврову и А.С. Павлова за интерес к работе и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С. // Пласт. массы. 1987. № 4. С. 54.
2. Goto K., Kawai R. // Kobunshi Ronbunshu. 1983. V. 40. № 1. P. 29.
3. Avakian P., Hsu W.V., Meakin P., Snyder H.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 1607.
4. Пахомов П.М., Кропотова Е.О., Зубков А.И., Левин В.М., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 139.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1043.
6. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976.

7. Каргин В.А., Козлов П.В., Асимова Р.М., Ананьев Л.И. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 2. С. 357.
8. Smith L.S., Scheniz V. // Polymer. 1988. V. 29. № 10. P. 1871.
9. Радушкевич Б.В., Поливода Н.Д., Баран А.М., Гусев В.К. // Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по химическим волокнам. Тверь, 1986. Т. 4. С. 5.
10. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. С. 972.

Infrared Absorption of Polymethylmethacrylate: An Effect of a Fluid

P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, and T. I. Belyakova

Tver' State University, ul. Zhelyabova 33, Tver', 170000 Russia

Abstract – The effects that various solvents, plasticizers, glycerol, and MMA have on the absorption of PMMA in the spectral range in which the stretching vibrations of OH groups appear were studied. It was stated that sorption of liquids that perform as plasticizers for PMMA (these are ethanol and propanol) increases the absorption in this spectral range. Water has an even greater effect. When PMMA is exposed to solvent (i.e., to diacetone alcohol, ethylcellosolve, or MMA), the intensity of the OH stretching vibrations first increases slightly due to sorption of the solvent and then decreases markedly due to dissolution of the polymer sample and a decrease in its effective thickness.