

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА ПОЛІСТИРОЛУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Н.В. Гузенко, Л.В. Носач, М.В. Чмильов

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail:vef@kulichki.ru*

Методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та мас-спектрометрії досліджено взаємодію полівінілпіролідону та полістиролу з високодисперсним кремнеземом. Показано, що конформація адсорбованого шару полімера головним чином визначається силою взаємодії адсорбату з поверхнею високодисперсного кремнезему, яка залежить від природи функціональних груп макромолекул. Встановлено, що макромолекули полівінілпіролідону взаємодіють з поверхнею кремнезему безпосередньо, без участі молекул-медіаторів. Показано, що молекули полівінілпіролідону при утворенні моношару розташовуються на поверхні пласко, а подібні за будовою молекули полістиролу сорбуються на поверхні високодисперсного кремнезему у вигляді клубків.

The interaction of polyvinylpyrrolidone and polystyrene with high disperse silica has been investigated by IR spectroscopy, thermogravimetry, and mass spectrometry methods. The structure of polymer layer is determined predominantly by strength of interaction of macromolecule functional groups with the surface of high disperse silica. Polyvinylpyrrolidone macromolecules were found to interact with silica surface directly, without mediator assistance. They are placed on the surface flatly whereas polystyrene molecules possessing similar structures are sorbed on high disperse silica surface as globulas.

Вступ

Розширення сфер застосування сорбентів та наповнювачів у промисловості, фармації і медицині вимагає створення нових високодисперсних речовин із заданими характеристиками. Одним із ефективних способів одержання сорбентів та наповнювачів з новими властивостями є адсорбційне модифікування, сутність якого полягає в тому, що вихідну поверхню високодисперсних речовин вкривають шаром полімера.

Сорбційне модифікування поверхні кремнезему полімерами надає нові можливості для створення сорбентів з заданими властивостями. Тому дослідження взаємодії кремнезему з полімерами має не лише суто наукове, а і важливе практичне значення.

Експериментальна частина

Як високодисперсний кремнезем у роботі використали аеросил марки А-300 (в/о «Хлорвініл», Калуш, Україна) з $S_{\text{пит}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$, а як модифікатори – водорозчинний полімер – полівінілпіролідон (ПВП; $M=12000$) та полістирол (ПС; $M=40000$), який розчиняли у CCl_4 . Вибір цих сполук був обумовлений тим, що вони досить схожі між собою за структурою, відрізняючись лише будовою бічного кільця (рис. 1). П'ятичленне кільце у випадку ПВП містить атом кисню в амідній групі, який має виражені протонакцепторні властивості. Фенільний радикал полістиролу здатний утворювати з протоном лише досить слабкі π -комплекси [1, 2].

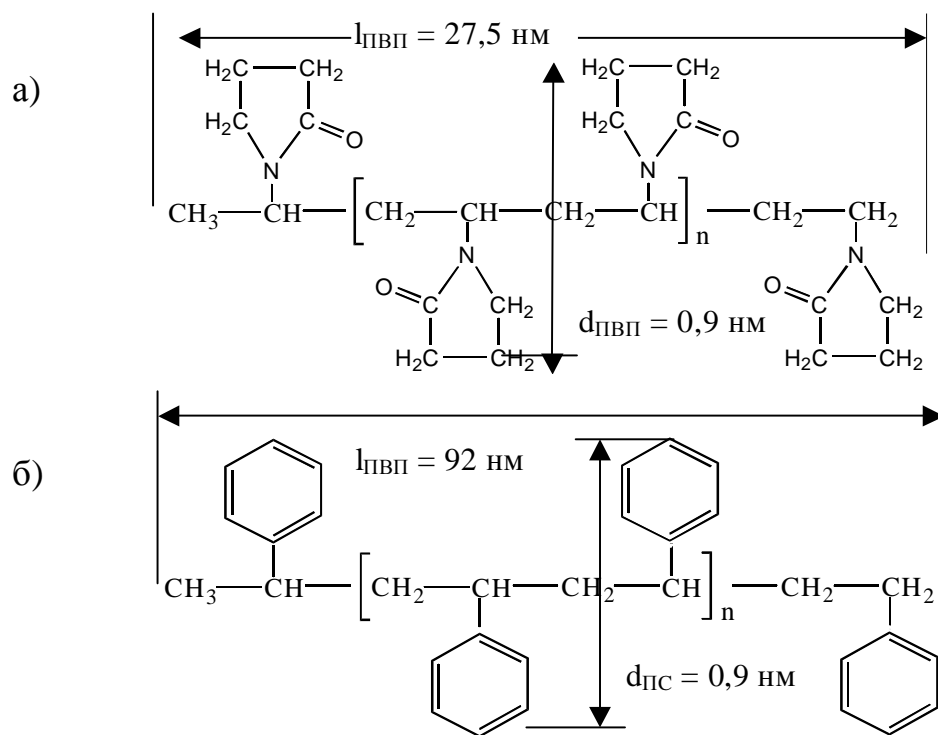


Рис. 1. Структурні формули полівінілпіролідону (а) та полістиролу (б).

Адсорбцію полімерів на поверхні кремнезему проводили методом імпрегнації. Для цього готували 10% суспензії аеросилу, що містили задану кількість ПВП або ПС. Діапазон концентрацій полімерів у суспензіях становив 0,2-2% мас. Суспензії висушували спочатку на повітрі протягом 48 год. при кімнатній температурі, а потім прогрівали при 60 °С для повного видалення молекул розчинника. Одержані зразки подрібнювали за допомогою вібраційного мікроподрібнювача N.M.V. Ardenne.

ІЧ-спектральні дослідження проводили на спектрофотометрі Specord M80 (Німеччина). Для цього зразки аеросилу пресували в пластинки розміром 8×28 мм та масою 20±0,5 мг. Термовакuumування проводили у переносних кварцових кюветах, які мали оптичні скельця з CaF₂.

Мас-спектрометричні дослідження проводили на мас-спектрометрі MX 7304A (Україна). Швидкість нагріву зразків становила 5 С/хв.

Термогравіметричні дослідження синтезованих зразків вивчали на дериватографі MOM Q-1500 (Угорщина) із швидкістю нагріву 5 С/хв. Маса зразків становила 200±2 мг.

Результати та їхнє обговорення

Високодисперсний кремнезем – аеросил А-300 складається з частинок розміром 9-10 нм [3, 4]. Головними сорбційними центрами кремнезему є вільні силанольні групи, які рівномірно розташовані на поверхні і проявляються в ІЧ-спектрі у вигляді смуги поглинання 3750 см⁻¹ (рис. 2, кр. 1). Тому ступінь збурення силанольних груп внаслідок взаємодії з адсорбатом дозволяє визначити ступінь покриття поверхні кремнезему і визначити конформацію макромолекул моношару полімера.

У літературі [5, 6] докладно описано і класифіковано конформаційні розташування полімерних молекул в адсорбованому моношарі. Відзначається, що будова полімера (лінійна, розгалужена або з поперечними зв'язками між ланцюгами) багато в чому визначає, як саме будуть адсорбуватися макромолекули: у вигляді сферичної губки; як

безладно закручений клубок, сегменти якого приєднуються до поверхні; як ланцюг, що утворює петлі; як зигзагоподібний ланцюг, що лежить плоско на поверхні; у вигляді ланцюга, приєданого до поверхні лише одним кінцем.

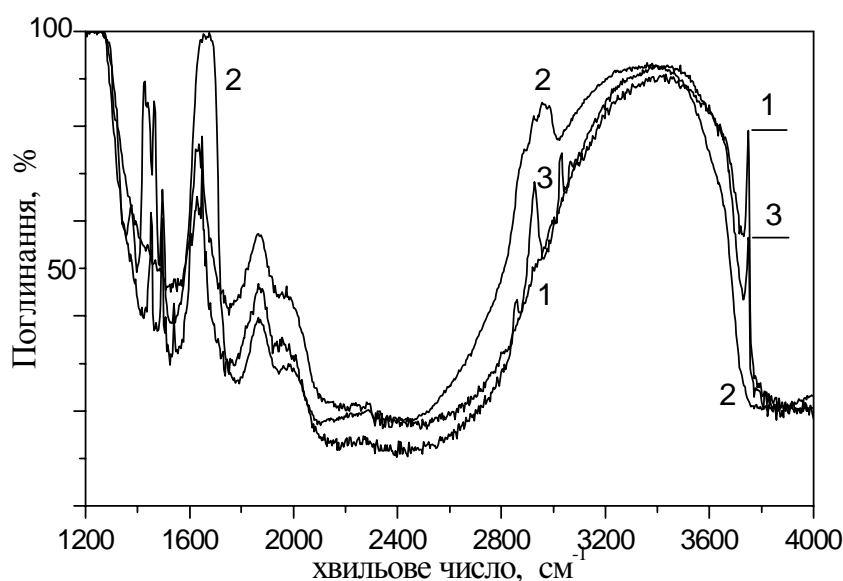


Рис. 2. ІЧ-спектри: вихідного кремнезему (1) та після адсорбції 200 мг/г полівінілпіролідону (2) або полістиролу (3).

У роботі [7] було встановлено, що після адсорбції ПВП на поверхні кремнезему в ІЧ-спектрі спостерігається зниження інтенсивності смуги 3750 см^{-1} і поява широкої смуги збурених силанольних груп з максимумом у 3348 см^{-1} . При утворенні моношару ($\sim 200\text{ мг/г}$) смуга 3750 см^{-1} зникає повністю (рис. 2, кр.2). Це означає, що в цьому випадку молекули ПВП вкривають всю поверхню кремнезему. Взаємодія ПВП з поверхнею кремнезему відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між киснем карбонільної групи й атомом водню вільної силанольної групи [5-9]. Із аналізу співвідношення розмірів частинок кремнезему і молекул ПВП було зроблено висновок, що макромолекули полімера розташовуються на поверхні у вигляді плоского зигзагоподібного ланцюга [7, 8]. На початковій стадії адсорбції ПВП, після первинного зв'язування клубка в одній точці поверхні, внаслідок гнучкості макромолекули відбувається зміна її конформації і начебто "розпластування" на поверхні.

Можна припустити, що частина силанольних груп, яка знаходиться поблизу точок контакту між частинками, буде недоступною для взаємодії з молекулами ПВП. Збурення цих груп відбуватиметься за рахунок залишку розчинника, в нашому випадку молекул води. Для перевірки цього припущення ми виконали термовакуумні дослідження кремнеземів, модифікованих полівінілпіролідонем, із застосуванням методів ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії.

Виявилося, що при нагріванні кремнезему з адсорбованим ПВП до $120\text{ }^\circ\text{C}$ поглинання з максимумом біля 3400 см^{-1} зменшується (рис. 3.). Це означає, що відбувається видалення з поверхні фізично сорбованої води, однак появи смуги 3750 см^{-1} при цьому не спостерігається. Вільні силанольні групи на поверхні з'являються лише тоді, коли починається термічна деструкція адсорбованих полімерів при температурах, більших за $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Методом мас-спектрометрії було встановлено, що термограми десорбції води для зразків вихідного і модифікованого полівінілпіролідонем кремнеземів практично однакові (рис. 4). Це означає, що наявність на поверхні полівінілпіролідону не призводить до появи якихось нових форм адсорбованої води.

Результати вакуумних досліджень добре узгоджуються з даними, одержаними методом дериватографії. На рис. 5 показано, що термограма виділення води з поверхні вихідного і

модифікованого полівінілпіролідом аеросилів співпадають. Більше того, видно, що модифікування полівінілпіролідом, призводить до зменшення вмісту адсорбованої води на поверхні.

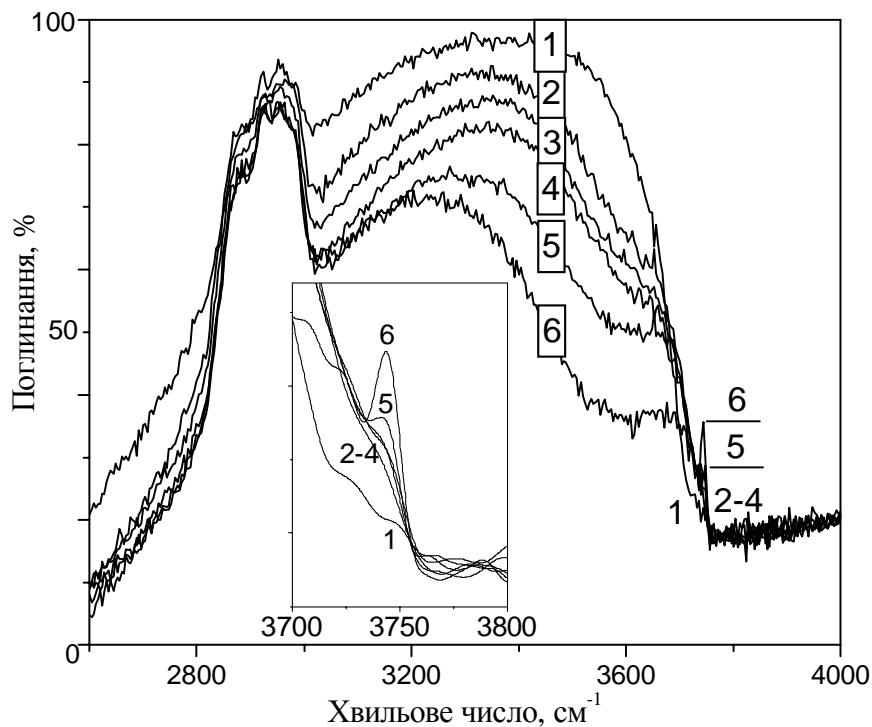


Рис. 3. ІЧ-спектри аеросилу А-300 після взаємодії з водним розчином ПВП (200 мг/г) (1), після вакуумування при кімнатній температурі (2), при 50 (3), 120 (4), 200 (5) та 300 °С (6).

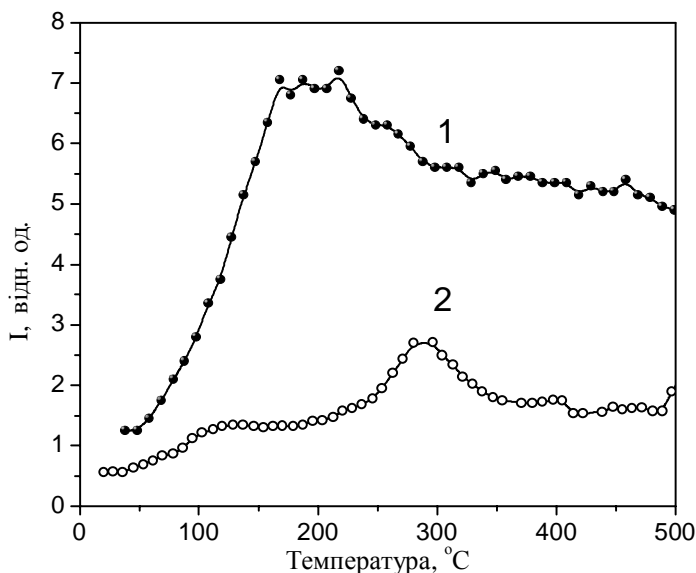


Рис. 4. Термодесорбція молекул води з поверхні вихідного кремнезему (1) та модифікованого ПВП (200 мг/г) (2).

Адсорбція полістиролу на поверхні високодисперсного кремнезему істотно відрізняється від адсорбції ПВП. Навіть при вмісті ПС на поверхні 200 мг/г ступінь збурення вільних силанольних груп становить приблизно 50 %, тобто полімер вкриває лише половину всієї поверхні (рис. 2, кр. 3). В той же час розрахунки показують, що 200 мг полістиролу цілком достатньо для утворення моношару (табл. 1).

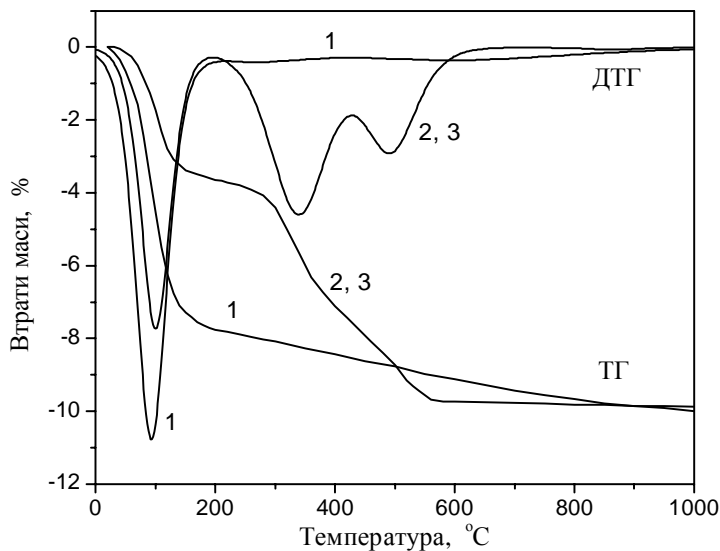


Рис. 5. Дериватограми вихідного кремнезему (1), модифікованого ПВП (2) та модифікованого ПВП і промитого водою (3).

Таблиця 1. Порівняльні розміри лінійної (а) та глобулярної (б) форм макромолекул полівінілпіролідону і полістиролу

Параметр	Полівінілпіролідон		Полістирол	
	а	Б	а	б
Діаметр, нм	0,9	3,2	0,9	4,9
Об'єм, нм ³	-	17	-	63
Довжина, нм:	27,5	-	92	-
Маса 1 молекули, г	1,98·10 ⁻²⁰		6,6·10 ⁻²⁰	
Площа проекції:				
1 молекули, нм ² ;	25	8	83	19
100 мг, м ²	126	39	124	28,5
Число молекул в 100 мг	5,04·10 ¹⁸		1,5·10 ¹⁸	

Це означає, що полістирол, на відміну від ПВП, сорбується у вигляді дещо розпластаного клубочка, окремі сегменти якого приєднані до поверхні (рис. 6).

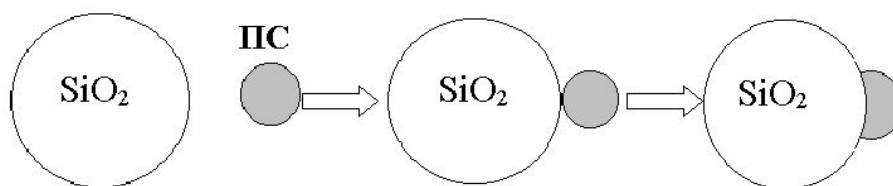


Рис. 6. Схема взаємодії частинки кремнезему з полістиролом (розташування макромолекул на поверхні у вигляді клубка).

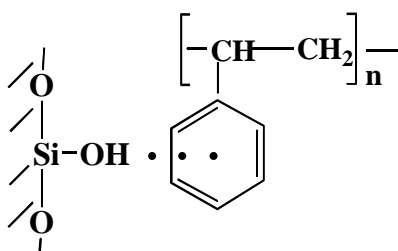


Рис. 7. Схема утворення π -комплексів між молекулою полістиролу та силанольною групою.

Ми вважаємо, що відмінності в адсорбції полістиролу та ПВП обумовлені різною силою зв'язків між полімером та поверхнею кремнезему. ПВП утворює з поверхневими силанольними групами водневі зв'язки середньої сили (приблизно 40-45 кДж/моль) [3, 8], а полістирол (рис. 7) - лише слабкі π -комплекси, енергія яких становить 5-10 кДж/моль [1, 10]. Очевидно, що така низька енергія взаємодії робить не вигідним повне розгортання клубочка макромолекули полістиролу на поверхні кремнезему.

Висновки

Результати ІЧ-спектральних та мас-спектрометричних досліджень свідчать про те, що конформація адсорбованого шару полімера визначається головним чином силою взаємодії адсорбату з поверхнею високодисперсного кремнезему, яка залежить від природи функціональних груп макромолекул.

Аналіз залежності збурення силанольних груп від величини адсорбції полівінілпіролідону та полістиролу дає змогу зробити такі висновки:

- макромолекули полівінілпіролідону взаємодіють з поверхнею високодисперсного кремнезему безпосередньо, без участі молекул-медіаторів, у ролі яких можуть виступати молекули розчинника (води);
- на відміну від молекул ПВП, здатних до сильної специфічної взаємодії, внаслідок чого вони при утворенні моношару розташовуються на поверхні пласко, подібні за будовою молекули полістиролу сорбуються на поверхні високодисперсного кремнезему у вигляді клубків.

Література

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Райд К. Курс физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 576 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезёма. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1, 2. – 1127 с.
4. Химия поверхности кремнезёма. - В 2 ч. / Под ред. А.А.Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. - 1236 с.
5. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 248 с.
7. Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезёма поливинилпирролидоном // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 12. – С.1957-1961.
8. Гузенко Н.В. Дослідження механізму взаємодії полівінілпіролідону з високодисперсним кремнеземом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – Київ: КМ Академія, 2003. - Вип. 9. - С.44-51.
9. Еременко Б.В., Баранчук Н.Д., Малышева М.Л. Электроповерхностные свойства кремнезёма в водных растворах поливинилпирролидона // Коллоидн. журн. – 1985. – Т. 47, № 4. – С. 678-684.
10. Pohle W. Infrared study of the adsorption of aromatic molecules onto silica and chlorinated silica // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. – 1982. – V. 78. – P.2101-2109.