

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВИСОКОДИСПЕРСНИМ КРЕМНЕЗЕМОМ

Н.В. Гузенко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Адсорбційним та ІЧ-спектральним методами було встановлено, що основним механізмом взаємодії неіоногенного водорозчинного полімеру – полівінілпіролідону – з високодисперсним кремнеземом є утворення численних водневих зв'язків між атомами кисню карбонільних груп молекул адсорбату і поверхневими вільними силанольними групами. Показано, що адсорбційні процеси перебігають на поверхні саме первинних частинок високодисперсного кремнезему і жодних стеричних переешкод для взаємодії макромолекул полімеру з поверхнею кремнезему немає.

As shown by adsorption and IR-spectroscopy methods, adsorption of nonionogenic water-soluble polymer – polyvinylpyrrolidone – onto the fumed silica surface is caused by formation of numerous hydrogen bonds between surface silanol groups and oxygen atoms of adsorbed molecules. Adsorption processes proceed on the surface of just the primary particles of fumed silica, and steric hindrances are absent for interaction of the polymer macromolecules with silica surface.

Результати та їхнє обговорення

Адсорбція полівінілпіролідону (ПВП) з водних розчинів (з концентрацією полімеру 0,05-0,5% мас. і співвідношенням твердої і рідкої фаз 10 мг/мл) на поверхні непористого високодисперсного кремнезему – аеросилу А-300 ($S_{\text{пит.}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризується швидким встановленням рівноваги – за 30-60 хв. Відзначимо, що розчини полімерів при $C=0,1-1,0\%$ вважаються розведеними; макромолекули в таких розчинах приймають форму статистичного клубка і контакти між ними незначні [1].

При низьких концентраціях спостерігається повне вилучення ПВП з розчину, а ізотерма адсорбції добре описується рівнянням Ленгмюра (рис. 1). У координатах $C/A-C$ ця ізотерма має вигляд прямої лінії. Звідси була розрахована величина максимальної адсорбції ($A_{\text{макс}}$), яка за визначенням відповідає ємкості моношару і у нашому випадку становить приблизно 200 мг ПВП на 1 г кремнезему.

При дослідженні адсорбції необхідно також враховувати її оборотність, тобто ступінь десорбції, що дозволяє певною мірою судити про міцність зв'язку між полімером і адсорбентом. Десорбцію ПВП проводили шляхом кількаразового вилучення (частково або повністю) розчину і заміни його чистим розчинником. Адсорбційна рівновага в цих умовах також встановлювалась за 30-60 хв.

При десорбції ПВП із поверхні кремнезему спостерігається гістерезис (рис. 1). Форма гістерезису (відкрита петля) у цьому випадку інша, ніж у системах, здатних до капілярної конденсації (закрита петля). Це характерно для наявності на поверхні залишкового полімеру, який важко десорбується [2, 3]. У кількості 100 мг на 1 г

кремнезему ПВП утримується необоротно і не десорбуються з поверхні сорбенту при наступних промиваннях зразків водою. При перевищенні зазначеного вмісту спостерігається часткова десорбція полімеру, величина якої зростає симбатно його початковій концентрації на поверхні (рис. 2).

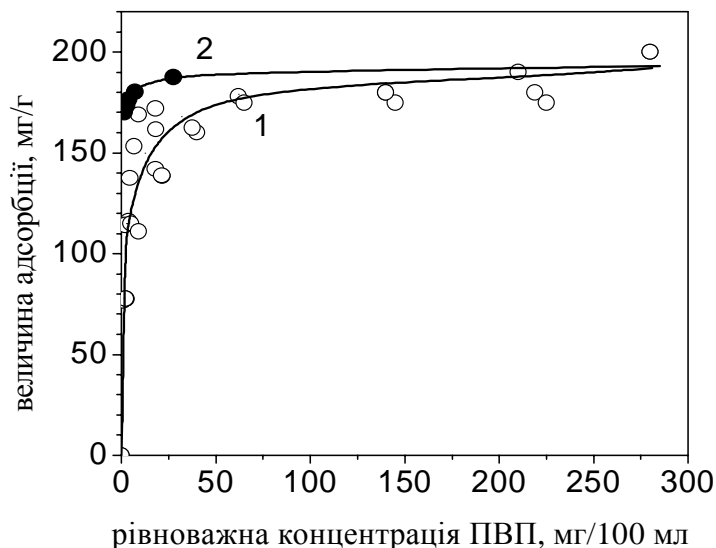


Рис. 1. Ізотерма адсорбції ПВП на поверхні високо-дисперсного кремнезему А-300 ($S_{\text{пит.}} = 287 \text{ м}^2/\text{г}$): 1 – адсорбційна та 2 – десорбційна гілка.

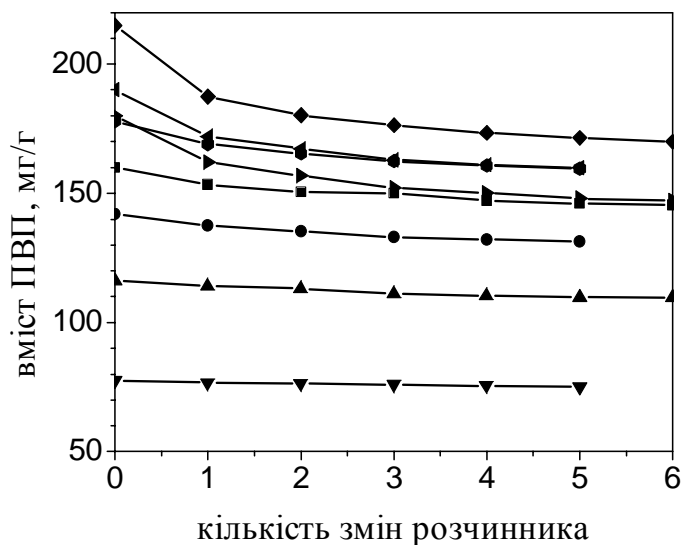


Рис. 2. Залежність десорбції ПВП з поверхні кремнезему від кількості змін розчинника

У той же час слід зазначити, що кількість міцно сорбованого полімеру, що залишається на зразку кремнезему після декількох змін розчинника, також збільшується при підвищенні початкового вмісту адсорбата на поверхні (рис. 2, 3).

Одним з найбільш інформативних і універсальних методів дослідження сорбційних процесів на поверхні дисперсних оксидів є ІЧ-спектроскопія [2, 4, 5]. Особливо ефективним є застосування ІЧ-спектроскопії у випадку високодисперсного пірогенного кремнезему – аеросилу, у спектрі якого головні сорбційні центри – вільні силанольні групи – проявляються у вигляді вузької інтенсивної смуги поглинання з максимумом у 3750 см^{-1} . Вільні силанольні групи досить рівномірно розміщені на поверхні первинних часток аеросила [3, 5, 6]. Тому ступінь покриття силанольних груп Θ , що легко

визначається зі співвідношення оптичних густин смуги 3750 см^{-1} до і після адсорбції (відповідно D_0 і D) по формулі $\Theta = 1 - D/D_0$, де $D = \lg I_0/I$; а I_0 і I - інтенсивності ІЧ-випромінювання відповідно "базової лінії" і в максимумі смуги 3750 см^{-1} , характеризує ступінь покриття поверхні кремнезему.

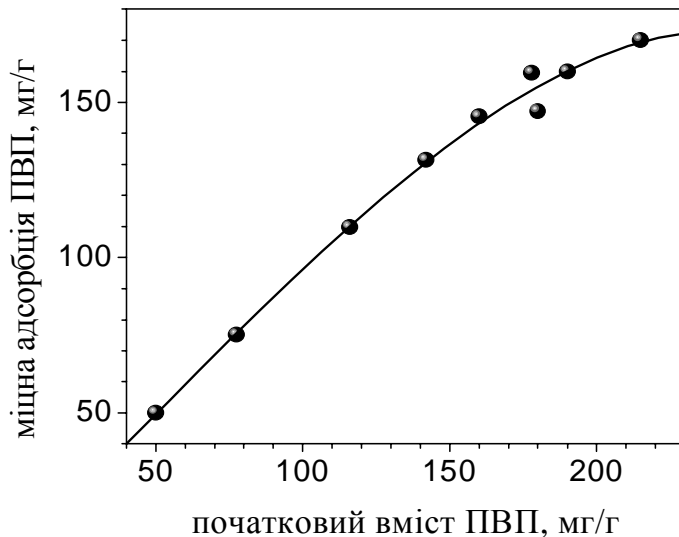
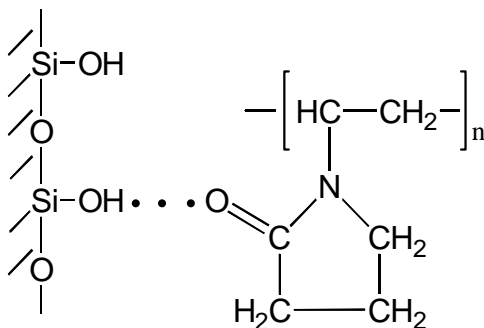


Рис. 3. Залежність величини міцної адсорбції ПВП від початкового вмісту полімеру на поверхні кремнезему

Адсорбція ПВП на поверхні кремнезему відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між атомом кисню карбонільної групи і атомом водню вільної силанольної групи [1, 4]:



У ІЧ-спектрах при цьому спостерігається зменшення інтенсивності смуги 3750 см^{-1} і поява широкої смуги збурених силанольних груп з максимумом 3348 см^{-1} (рис. 4). Із спектральних даних по зміщенню частот за формулою:

$$\Delta H = 0,455 \cdot (\Delta \nu)^{1/2} + K,$$

де ΔH - ентальпія взаємодії в ккал/моль, $\Delta \nu$ - зміщення частоти поглинання в см^{-1} , K - коефіцієнт, який для ПВП дорівнює 3 ккал/моль, була розрахована енергія взаємодії ПВП із поверхнею кремнезему, що склала 12,1 ккал на 1 моль силанольних груп.

Дослідження взаємодії полівінілпіролідону, метилцелюлози (МЦ), полівінілового спирту (ПВС) і їхніх сумішей у воді з частинками аеросилу показали [7], що величини адсорбції цих полімерів розташовуються у ряд $\text{ПВП} > \text{МЦ} > \text{ПВС}$. Встановлено, що з ростом рН і концентрації КСІ у системі величина адсорбції неіонних полімерів зменшується. При цьому для ПВП спостерігається практично постійна адсорбція в діапазоні рН від 1-2 до 8-9. З бінарних сумішей полімерів переважно адсорбується ПВП. Крім того, ПВП витісняє з поверхні значну частину вже попередньо сорбованого ПВС. Виявлено пригнічення адсорбції індивідуальних полімерів при їхній адсорбції із сумішей. Відзначається, що жоден із досліджених полімерів не десорбується з поверхні аеросилу при розведенні рівноважного розчину чи при його промиванні водою, тоді як МЦ і ПВС легко і швидко витісняються полівінілпіролідонем [7].

Більш висока міцність адсорбції ПВП на поверхні кремнезему в порівнянні з іншими полімерами послужила підставою припустити [8] утворення додаткового зв'язку між атомом водню силанольної групи поверхні і атомом азоту піролідонного кільця $\equiv\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{N}(\text{ПВП})$.

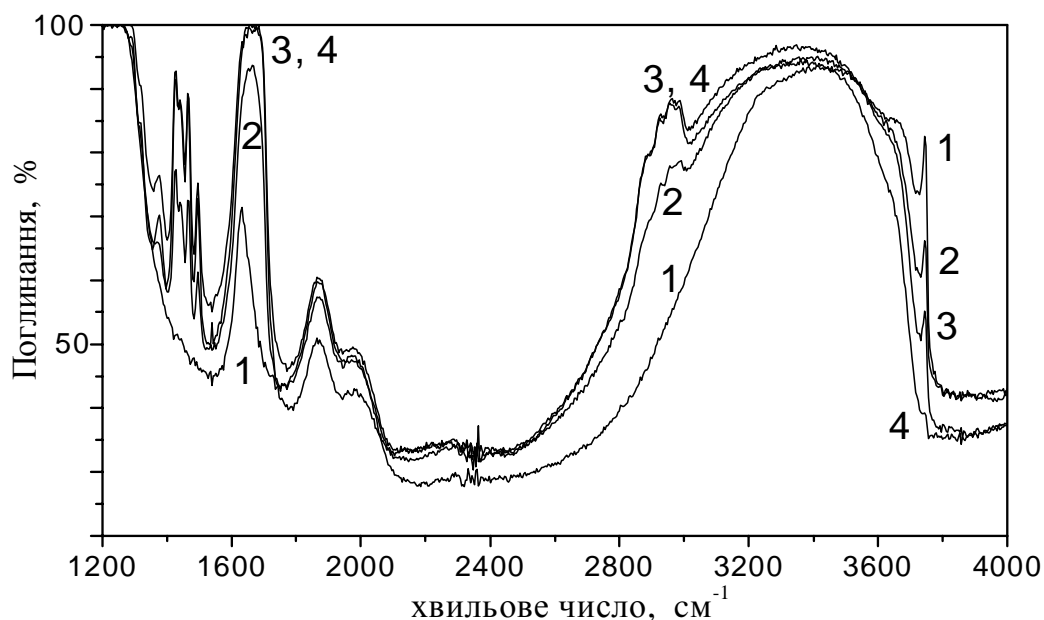


Рис. 4. ІЧ-спектри кремнезему: вихідного (1) та після адсорбції 50 (2), 100 (3) і 200 мг/г ПВП (4).

Справедливість такого припущення можна перевірити методом ІЧ-спектроскопії. Як відомо [9], валентні коливання зв'язку N-H у сполуках чотирикоординованого азоту проявляються в ІЧ-спектрах у вигляді смуг поглинання в області $2100-3100\text{ см}^{-1}$. Такі смуги поглинання присутні, наприклад, в спектрах амінокремнеземів після адсорбції галогеноводнів [10]. Тому у випадку утворення зв'язку $\equiv\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{N}(\text{ПВП})$ логічно було очікувати появи аналогічних смуг в ІЧ-спектрах кремнеземів, що містять адсорбований ПВП. Однак відсутність в спектрах досліджуваних зразків смуг поглинання, характерних для азоту в тетраедричній координації (рис. 4), не підтверджує припущення про утворення водневих зв'язків між силанольною групою та атомом азоту ПВП.

Як відзначається в літературі [4], дослідження структури адсорбційного шару методом ІЧ-спектроскопії є можливим тоді, коли на поверхні або в полімері міститься група, що дає чітку смугу поглинання, зміни якої при адсорбції повинні піддаватися реєстрації. У випадку високодисперсного кремнезему такою групою є вільна силанольна група поверхні, що дає інтенсивну смугу поглинання при 3750 см^{-1} .

Для визначення параметра p адсорбційного шару ПВП на поверхні кремнезему макромолекулу полімера будемо розглядати як суму ланок вінілпіролідону (ВП). Тоді з величини адсорбції ПВП ($A_{\text{ПВП}}$) можна розрахувати загальну концентрацію карбонільних груп (α_{CO}) у полімерному шарі, що, очевидно, чисельно дорівнює вмісту на поверхні ланок ВП:

$$\alpha_{\text{CO}} = \alpha_{\text{ВП}} = A_{\text{ПВП}}/M_{\text{ВП}},$$

де α_{CO} - загальний вміст карбонільних груп, ммоль/г; $\alpha_{\text{ВП}}$ - вміст ланок ПВ, ммоль/г; $A_{\text{ПВП}}$ - адсорбція ПВП, мг/г; $M_{\text{ВП}}$ - молярна маса ланки ВП, мг/ммоль.

Оскільки один сегмент ПВП утворює зв'язок з однієї силанольною групою поверхні, то кількості карбонільних (α'_{CO}) і гідроксильних (α'_{OH}) груп, які беруть участь у взаємодії, рівні між собою і можуть бути розраховані за формулою:

$$\alpha'_{CO} = \alpha'_{OH} = \alpha_{OH} \cdot \Theta,$$

де α'_{CO} - концентрація карбонільних груп, які взаємодіють з поверхнею кремнезему, ммоль/м; α'_{OH} - концентрація збурених силанольних груп, ммоль/г; α_{OH} - вихідна концентрація поверхневих силанольних груп, $\alpha_{OH} = 0,65$ ммоль/г; Θ - ступінь покриття силанольних груп. Звідси величину p - можна розрахувати із співвідношення:

$$p = \alpha'_{CO} / \alpha_{CO} = (\alpha_{OH} \cdot \Theta) / (A_{ПВП} / M_{ВП}) = (0,65 \cdot \Theta) / (A_{ПВП} / 111) = 72,15 \cdot \Theta / A_{ПВП}$$

На рис. 5 наведена залежність величини p від вмісту ПВП на поверхні високодисперсного кремнезему. При низькому значенні адсорбції полімеру p дорівнює 0,8, що вказує на утворення щільного адсорбційного шару [2].

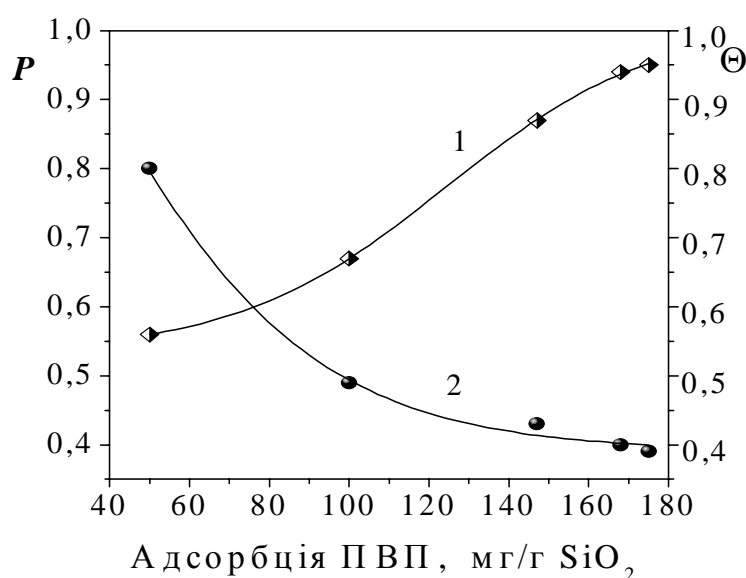


Рис. 5. Залежність ступеня збурення поверхневих силанольних груп Θ (1) і значення параметра p (2) від величини адсорбції ПВП.

У цьому випадку в утворенні зв'язку з поверхневими силанольними групами беруть участь приблизно 85 карбонільних груп з 107, що складають макромолекулу ПВП, у результаті чого вона знаходиться на поверхні кремнезему в досить витягнутому стані, що характерно для систем із сильною взаємодією адсорбента і полімера.

При адсорбції з розведених розчинів p зменшується із зростанням ступеня покриття поверхні, що пояснюється зміною конформації адсорбованих ланцюгів з ростом концентрації розчину, з якого формувався адсорбційний шар. Тенденція p до зменшення при більш високих ступенях покриття вказує на утворення менш щільної структури адсорбційного шару в міру насичення поверхні адсорбенту. При більш високому заповненні поверхні відбувається перебудова структури адсорбційного шару. Якщо при низьких концентраціях розчину конкуренція за місця на поверхні відносно невелика, то при зростанні концентрації полімеру в розчині посилюється конкуренція між молекулами. Наступні молекули, що сорбуються, будуть порушувати уже утворені зв'язки, в результаті чого загальне число зв'язків, які приходяться на одну адсорбовану макромолекулу, буде зменшуватися.

Таким чином, конформація адсорбованої молекули ПВП істотно залежить від ступеня покриття поверхні. Саме цією обставиною і пояснюється, ймовірно, знайдений характер процесу десорбції ПВП з поверхні високодисперсного кремнезему. Вважається,

що молекули полімерів на поверхні можуть утримуватися внаслідок двох причин – утворення міцних адсорбційних зв'язків з активними центрами і за рахунок взаємного проникнення і переплутування макромолекул. Виходячи з цього, адсорбційний шар ПВП можна розглядати як такий, що складається з двох форм: молекул полімера, які сорбувалися в перший момент і тому утворили більше число зв'язків з поверхнею, і молекул, що мають мінімальну кількість таких точок контакту і утримуються головним чином в результаті взаємного переплутування. Природно, такий поділ молекул поверхневого шару є досить умовним і провести чіткий розподіл між ними неможливо, оскільки завжди будуть існувати молекули, які поєднують з різним ступенем обидва механізми адсорбції. Очевидно, що в процесі десорбції видаляються головним чином молекули ПВП з невеликим числом зв'язків з поверхнею. В результаті перебудови адсорбційного шару при збільшенні концентрації розчину, зростає число молекул із змішаним механізмом адсорбції, що, очевидно, і визначає підвищення вмісту на поверхні кремнезему міцно сорбованого ПВП (рис. 2 і 3).

Структура адсорбційного шару полімерів залежить також від дисперсності адсорбента [2] або, точніше, співвідношення розмірів макромолекул адсорбата і первинних частинок адсорбента, що може бути однією з причин утворення петель і хвостів. У випадку високодисперсного кремнезему, який має велику питому поверхню, вплив цього фактора є мінімальним. В таблиці 1 наведені схематичні зображення і порівняльні розміри первинних частинок кремнезему – аеросилу А-300 і молекул полівінілпіролідону з молекулярною масою ~ 12000. Розміри макромолекул ПВП наведені для двох граничних конформацій – витягнутого ланцюга і щільного клубка (глобули).

З аналізу даних табл. 1 випливає, що первинні частинки високодисперсного кремнезему перевершують макромолекули ПВП з цілого ряду показників: молекулярної маси – приблизно в 50 разів, об'єму ~ у 20 разів, ступеню полімеризації ~ у 10 разів, діаметру (для «сухої» глобулярної форми) ~ у 3 рази.

Таблиця 1. Порівняльні розміри частинок кремнезему А-300 і макромолекул полівінілпіролідону.

Параметр	Аеросил А-300	Конформація ПВП	
		лінійна	глобулярна
Діаметр, нм	9,1	0,8	3,2
Довжина, нм:			
– кола SiO ₂	28,5		
– молекули ПВП (l _{ПВП})		27,5	
Об'єм, нм ³	393		17
Поверхня, нм ²	2,6·10 ²		–
Площа проекції, м ² :			
– 1 молекули ПВП	–	25·10 ⁻¹⁸	8·10 ⁻¹⁸
– моношару* ПВП		250	78
Молекулярна маса	520500		12000
Маса 1 молекули, г	0,86·10 ⁻¹⁸		1,98·10 ⁻²⁰
Число ланок (n)	8675		108
Кількість молекул:			
– в 1 г SiO ₂	1,16·10 ¹⁸		
– в моношарі* ПВП			10,08·10 ⁹

* – 200 мг/г

Розрахунки показали, що при утворенні моношару (200 мг/г) на одній первинній частинці кремнезему сорбується приблизно 8-9 макромолекул ПВП. Сумарна площа проекції молекул ПВП у кількості, яка дорівнює моношару, при лінійній конформації складає 250 м²/г, а у випадку глобулярної структури – лише 78 м²/г. Це означає, що при утворенні моношару молекули ПВП розміщені у вигляді зигзагоподібного ланцюга, який пласко лежить на поверхні, оскільки в іншому випадку значна частина ізольованих силанольних груп залишилася б незбуреною. Однак, як свідчать ІЧ-спектри (рис. 4), це не так.

Виходячи з усього вищенаведеного, взаємодію розведених розчинів полівінілпіролідону з поверхнею високодисперсного кремнезему можна представити такою схемою (рис. 6, 7):

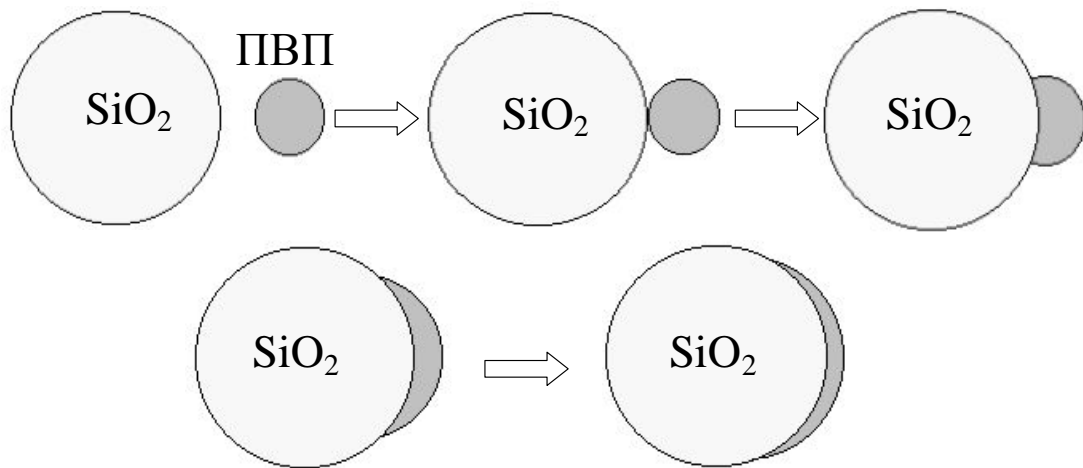


Рис. 6. Схема взаємодії частинки кремнезему з макромолекулою ПВП.

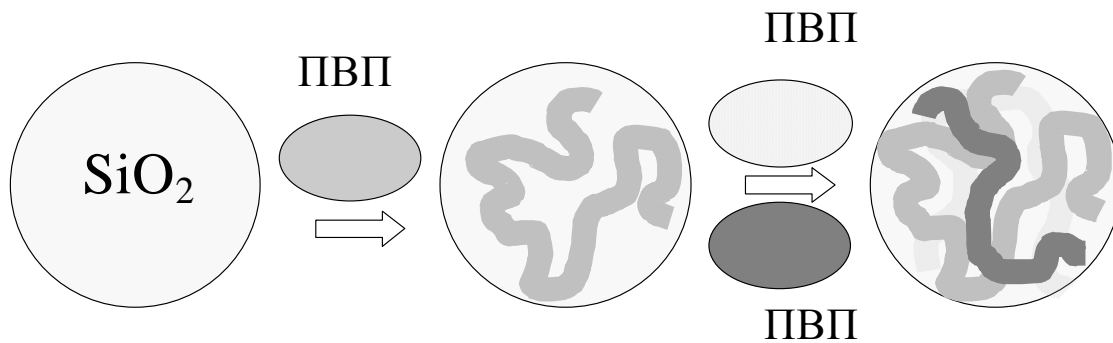


Рис. 7. Схема утворення адсорбційного шару ПВП.

На початковій стадії адсорбції ПВП, після первинного зв'язування статистичного клубка в одній точці поверхні внаслідок гнучкості і теплового руху макромолекули відбувається зміна її конформації та “розпластування” на поверхні [2, 11, 12]. В результаті цього перші сорбовані макромолекули займають найбільш вигідні для взаємодії положення; при подальшому заповненні умови для утворення зв'язків з поверхнею змінюються. Наступні молекули полімеру, взаємодіючи з активними центрами поверхні, що залишилися, будуть перекриватися з уже сорбованими макромолекулами. Це призводить до взаємного переплетіння молекул і до того, що з підвищенням величини адсорбції ПВП кількість міцно сорбованого полімеру зростає.

Висновки

1. Водорозчинний полімер медичного призначення полівінілпіролідон міцно сорбується на поверхні високодисперсного кремнезему, що дає змогу використовувати його як модифікатор.
2. Основним механізмом адсорбції ПВП є утворення численних водневих зв'язків між атомами кисню карбонільних груп макромолекул полімеру і поверхневими вільними силанольними групами.
3. Немає жодних стеричних перешкод для взаємодії макромолекул ПВП з поверхнею кремнезему, про що свідчать висока швидкість досягнення сорбційної рівноваги, повне покриття поверхні при утворенні адсорбатом моношару і відсутність ситового ефекту, характерного для поруватих сорбентів.
4. Адсорбція полімера з водного розчину відбувається на поверхні саме первинних частинок високодисперсного кремнезему, різні надмолекулярні утворення якого є неміцними, мають випадковий (флуктуаційний) характер і тому на цей процес ніяк не впливають.

Література

1. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. - 151 с.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. - Ч. 1, 2. – 1127 с.
4. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел/ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. - М.: Наука, 1972 - 459 с.
6. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
7. Митина Н.С., Баран А.А. Адсорбция смесей неионогенных полимеров из водных растворов частицами аэросила// Укр. хим. журн. – 1990. - Т.56, №6. - С.578-582.
8. Еременко Б.В., Баранчук Н.Д., Малышева М.Л. Электроповерхностные свойства кремнезема в водных растворах поливинилпирролидона// Коллоид. журн. – 1985. - Т.47, №4. - С.678-684.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. - 541 с.
10. Воронин Е.Ф., Тертых В.А., Огенко В.М., Богомаз В.И. Превращения связи Si-N в поверхностных соединениях при взаимодействии с галогеноводородами// Журн. физ. химии. – 1981. - Т.55, №1. - С.234-236.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
12. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. – Киев: Наукова думка, 1983. – 144 с.