

Über die Adsorption von Makromolekülen

Von

Franz Patat* und **Robert Nitschmann**¹

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
München

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1964)

Mit Hilfe der Auftriebsänderung des Adsorbens („Wägemethode“) wurde die Adsorption von Polyäthylenglykolen, Polyisoprenen, Polyvinylacetaten und Polyisobutylenen verschiedener Molekulargewichte aus mehreren Lösungsmitteln an glatten Metall- und Glasoberflächen bei einigen Temperaturen untersucht.

Die Wägemethode wurde mit einem prinzipiell anderen Verfahren der Konzentrationsbestimmung überprüft. Die adsorbierten Mengen stimmen größenordnungsmäßig überein.

Die Abhängigkeit der Isothermenform und Adsorptionsmenge von den Versuchsvariablen Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Temperatur, Lösungsmittel und Adsorbens wurde diskutiert.

Stufenisothermen können bei allen untersuchten, in der Struktur zum Teil sehr verschiedenen Polymerarten auftreten.

Für alle Polyäthylenglykol-Proben werden unabhängig von den Versuchsparametern immer stufenförmige Adsorptionsisothermen gefunden, wobei die Ausbildung der ersten Schicht endotherm verläuft. Bei den übrigen Polymeren tritt die Stufenform der Adsorptionsisothermen nur bei bestimmter Koordinierung der Versuchsparameter auf. Sie wird bevorzugt durch niedrige Molekulargewichte. Die Molekulargewichtsverteilung scheint die Stufenform nicht entscheidend zu beeinflussen.

Bei vielen der bisher aufgestellten Adsorptionsisothermen für Polymere stellen die angegebenen Sättigungszustände mit großer Wahrscheinlichkeit nur die erste Stufe einer Stufenisotherme dar.

* Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek* zum 60. Geburtstag in freundschaftlicher Verbundenheit gewidmet.

¹ Aus der Dissertation des Dipl.-Chem. *Robert Nitschmann*, TH München 1964.

Die adsorbierte Menge steigt mit dem Polymerisationsgrad und ist aus schlechteren Lösungsmitteln größer.

Mischungen von Polyäthylenglykolen zweier verschiedener Molekulargewichte weisen gegenüber den beiden Komponenten höhere Adsorptionsmengen auf, was einer Verdichtung der Adsorptionsschicht durch Verfilzung zugesprochen wird.

Eine Mischung zweier Polyisoprene verschiedener Molekulargewichte zeigt gegenüber einem einheitlichen Polymeren des gleichen mittleren Molekulargewichts eine deutlich geringere Adsorptionsmenge, vergleichbar mit der des niedermolekularen Anteils.

Einleitung

Die Untersuchung der Adsorption von gelösten Makromolekülen an festen Oberflächen ist von breitem wissenschaftlichen und praktischen Interesse und seit Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Vielseitig sind auch die Methoden, nach denen die einzelnen Autoren die Messung der Adsorption vornehmen^{2, 3}.

Das vor einiger Zeit von uns entwickelte Verfahren zur Messung der Adsorption von Polymeren aus Lösungen bestimmt die Gewichtsänderung, die das in eine Polymerlösung eintauchende Adsorbens bei der Adsorption des Polymeren erfährt. Diese Methode läßt die Verwendung von Adsorbentien in Form von glatten Folien bzw. Platten mit geometrisch ausmeßbaren Oberflächen zu und gestattet, den ungestörten zeitlichen Adsorptionsverlauf lückenlos und ohne Eingriff in das System zu verfolgen⁴⁻⁶.

Auf diese Weise wurde die Adsorption aus verdünnten Lösungen von Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polystyrol, Polymethacrylsäureester und Polyäthylenglykol in organischen Lösungsmitteln und Wasser an Metall- (Aluminium, Kupfer, Platin) und Cellophan- sowie Polyamidfolien in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Konzentration, Adsorbens, Lösungsmittel, Molekulargewicht, Temperatur) untersucht. Die adsorbierten Mengen lagen um etwa eine Zehnerpotenz höher gegenüber den Beträgen, die von anderen Autoren nach verschiedenartigen Verfahren ermittelt wurden. Abweichend von vielen bis dahin beschriebenen Adsorptionsisothermen konnte innerhalb des meßbaren Bereichs (begrenzt durch die mit der Konzentration zunehmende Viskosität der Polymerlösungen) bei den meisten Systemen keine Sättigung der Adsorptionsschicht beobachtet werden.

² Übersichtsreferat in Ann. Review Physic. Chem. (1963), S. 291 ff.

³ Zusammenfassender Bericht über Methoden und Ergebnisse der Polymeradsorption: F. Patat, E. Killmann, C. Schliebener, Fortschr. Hochpolym. Forsch. **3**, 332 (1964).

⁴ F. Patat und C. Schliebener, Angew. Chem. **70**, 26 (1958).

⁵ F. Patat und C. Schliebener, Makromol. Chem. **44-46**, 543 (1961).

⁶ F. Patat und L. Estupinan, Makromol. Chem. **49**, 182 (1961).

Ein Vergleich der experimentell gefundenen Adsorptionsmenge mit Werten, die für borstenförmige Monoschichtadsorption unter Zugrundelegung eines Minimalplatzbedarfs errechnet wurden, ergab, daß die experimentellen Werte beträchtlich höher lagen als die rechnerisch ermittelten⁶. Die auf Grund dieses Befundes diskutierte Möglichkeit konnte wenig später durch das Auffinden stufenförmiger Adsorptionsisothermen bei der Adsorption von Polyäthylenglykolen der mittleren Molekulargewichte 1000, 6000 und 28000 aus Benzol und Methanol an Aluminium und Glas erhärtet werden^{7, 8}.

Anknüpfend, und die Untersuchungen mit Polyäthylenglykolen ergänzend, wird in dieser Arbeit der Einfluß der Molekulargewichtsverteilung, des Lösungsmittels und des Adsorbens auf die Isothermenform zu klären versucht. Um in Erfahrung zu bringen, ob die Stufenisotherme eine spezifische Eigenschaft der Polymerstruktur (Polyäthylenglykol) ist, oder auch bei Makromolekülen anderer Struktur, unterschiedlicher Starrheit und Gestalt in Lösung auftritt, wurden auch die Adsorptionsisothermen anderer Polymerer (Polyvinylacetat, Polyisopren, Polyisobutylen) systematisch bis zur höchstmöglichen Konzentration untersucht.

Experimenteller Teil

Der Adsorptionsvorgang wurde in der von *Patat* und *Schliebener*^{4, 5} entwickelten Meßanordnung untersucht. Das durch einen dünnen Draht mit einer empfindlichen Waage verbundene Adsorbens schwebt in der Polymerlösung. Mit einsetzender Adsorption ändert sich das Gewicht des Adsorbens um ΔN (mg), und dieses wird an der Waage verfolgt bzw. über deren optischen Registrieraufsatz in einem Linienschreiber zeitlich aufgezeichnet. Durch Multiplikation der gemessenen Gewichtsänderung ΔN mit einem Faktor f wird die tatsächlich adsorbierte Menge G_P ermittelt (d_L, d_P : Dichten der Lösung und des Polymeren):

$$G_P = \Delta N \cdot f \quad (1)$$

Für f gilt (5):

$$f = \frac{1}{1 - d_L/d_P} \quad (2)$$

Gemessen wurde an drei im Prinzip gleichartig aufgebauten Versuchsanordnungen. Als Temperierbäder dienen Glaswannen, die gegen Wärmeabstrahlung an Seitenwänden und Gefäßboden mit Schaumstoff isoliert sind; in diesen befinden sich zwei Standzylinder von 20 cm Höhe und 13 cm Durchmesser für die Polymerlösung sowie für reines Lösungsmittel. Die Thermostatierung erfolgt indirekt mit Ultrathermostaten über eine in das Temperierbad tauchende Kupferspirale, in deren Zentrum ein Blattührer für die

⁷ *F. Patat, E. Killmann* und *C. Schliebener*, Makromol. Chem. **49**, 200 (1961).

⁸ *E. Killmann* und *G. Schneider*, Makromol. Chem. **57**, 212 (1962).

Umwälzung des Wassers sorgt. Die Temperatur in den Bädern wird damit auf ca. $\pm 0,02^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Oberhalb der Temperiergefäße stehen die Waagen auf erschütterungsfrei in der Wand verankerten Konsolen. Die Waagen sind Analysenschnellwaagen (Sartorius, Typ Selecta Standard, Höchstbelastung 200 g, Ablesegenauigkeit 0,1 mg) und besitzen optische Registrieraufsätze, die es ermöglichen, den Vollausschlag der Waage von 10 mg über einen Verstärker auf einen Linien-schreiber zu übertragen. Die Grundplatten der Waagen sind zweimal durchbrochen, um den Metallbügel, an dem das Adsorbens mittels eines Drahtes aufgehängt ist, durchzuführen. Das Adsorbens hängt an einem ca. 25 cm langen, 0,1 mm dicken Kupferdraht, der von der Folie in der Lösung bis zum Aufhängebügel der Waage reicht. Da selbst geringer Luftzug eine Bewegung des Aufhänge drahtes verursacht und dies die Registrierung der Gewichtsänderungen empfindlich stört, ist die gesamte Meßanordnung mit einem abnehmbaren Schutzgestell umgeben.

Zwei Standzylinder, von denen der eine die Polymerlösung, der andere das Lösungsmittel mit dem Adsorbens enthält, werden 3 bis 4 Stdn. vor Beginn jeder Messung in das Temperierbad gebracht. Als Startpunkt der Adsorption gilt das Eintauchen des Adsorbens in die Polymerlösung, und dieser Zeitpunkt wird auf dem Papierstreifen des Schreibers gekennzeichnet. Das Adsorbens wird mit einer Pinzette schnell in die Polymerlösung übergeführt, um eine Temperaturänderung der Folie durch Verdunsten des Lösungsmittelfilms zu vermeiden, und kurz in der Polymerlösung geschwenkt. Danach wird das Adsorbens über den dünnen Kupferdraht mit der Waage verbunden. Um Verdampfungsverluste aus der Lösung zu vermeiden, ist das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, die in der Mitte ein Bohrloch von 5 mm Durchmesser hat, durch das der Kupferdraht läuft. Nach dem Aufstellen des Schutzgestells wird durch Auflegen entsprechender Gewichte die Waage austariert und die durch die Adsorption hervorgerufene Gewichtsänderung über die Registriereinrichtung aufgezeichnet. Nähert sich der Schreiber einem der Skalenendwerte, so kann er durch Zu- oder Wegnahme eines 10 mg-Gewichtes wieder in Ausgangstellung des nächstfolgenden Meßbereichs gebracht werden. Dieser Vorgang ist so lange zu wiederholen, bis die Adsorption beendet ist.

Auf die Werte der ersten 5 Min. nach dem Start muß verzichtet werden, da in diesem Abschnitt Einstellvorgänge auftreten, die die Adsorptionszeitkurve verfälschen. Der Nullpunkt, d. h. das scheinbare Gewicht des Adsorbens in der Lösung bei Beginn der Adsorption wird durch lineare Extrapolation des Kurvenverlaufs nach der 5 min. Einstellung erhalten. Aus Reproduktionsmessungen¹ kann geschlossen werden, daß die nach dieser Methode ermittelten Adsorptionsmengen G_P mit einem maximalen Fehler von $\pm 6\%$ behaftet sind. Die Berechnung der adsorbierten Mengen G_P nach den Gleichungen (1) und (2) wurde durch eine Bestimmung der Adsorptionsmenge mit einem prinzipiell anderen Verfahren überprüft.

In eine Polymerlösung, deren Konzentration und Volumen bekannt waren, wurde eine möglichst große Adsorbensoberfläche eingebracht. Die durch die Adsorption bedingte Verminderung der Lösungskonzentration wurde in einem Differentialrefraktometer (Phoenix Precision Instruments, Philadelphia, USA.) durch Gegenüberstellen der Ausgangskonzentration und der untersuchten Lösungskonzentration ermittelt. Aus dieser Konzentrationsdifferenz ergibt sich dann durch einfache Rechnung die adsorbierte Menge pro Flächeneinheit. Zur Anwendung dieser Methode ist einerseits ein hohes

d_n/d_c -Inkrement der Polymerlösung und andererseits ein möglichst großes Verhältnis Adsorbensoberfläche/Lösungsvolumen erforderlich. Die erstere Bedingung wurde durch die Wahl des Systems PÄG 28*—Methanol erfüllt. Um das geforderte Verhältnis Adsorbensoberfläche/Lösungsvolumen groß zu halten, wurden in einem Standzylinder Glasplatten mit einer Gesamtoberfläche von 3800 cm² eng aneinander gereiht und mit 1100 ml PÄG 28-Lösung der Konzentration 50 mg/ml knapp bedeckt. Nach 24stdg. Adsorbieren bei 32,5° C wurden einige ml der überstehenden Lösung abpipettiert und die Konzentrationsänderung gegenüber der Ausgangslösung refraktometrisch bestimmt. Der sehr geringe Konzentrationsunterschied ist, wie aus Eichmessungen mit bekannten Konzentrationen im Bereich von $c = 50$ mg/ml bis 49 mg/ml ersichtlich, mit einem methodischen Fehler von etwa $\pm 50\%$ behaftet.

Zwei in beschriebener Weise durchgeführte Kontrollversuche ergaben einer gemessenen Konzentrationsdifferenz von 0,25 bzw. 0,16 mg/ml entsprechende Adsorptionismengen von 65 und 46 mg/1000 cm². Dem gegenüber steht der mit der Wägemethode ermittelte Wert von 105 mg/1000 cm². Der Vergleich zeigt eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Adsorptionismengen. Eine genauere Aussage ist wegen des hohen Fehlers, der dem refraktometrischen Verfahren anhaftet, von vornherein nicht zu erwarten.

Polymere Substanzen

Mit Ausnahme der Polyisoprene waren die untersuchten Polymere technische Produkte, die bei 50° C im Vakuumtrockenschrank über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden und in Tab. 1 aufgeführt sind. Die in Spalte 2 genannten Bezeichnungen sind Abkürzungen, die in den Tabellen, Abbildungen und im Text verwendet werden.

Tabelle 1. Technisch hergestellte Polymere

Polymer	Bez.	Hersteller
Polyäthylenglykol	PÄG 28 PÄG 6	Chem. Werke Hüls, Marl
Polyvinylacetat	PVac M 70 M 30 M 20	Farbwerke Hoechst AG.
Polyisobutylene	PIB B 15 PIB 30	BASF, Ludwigshafen

Die vermessenen 1,4-cis-Polyisoprene wurden in einer durch n-Butyllithium initiierten Polyreaktion bei 0° C in Substanz dargestellt¹. Diese Produkte der nach dem „Insertionstyp“^{2,9} verlaufenden Polymerisation zeichneten sich durch hohe Reinheit, strenge Stereospezifität und große Einheitlichkeit aus. Dagegen wurde bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel in einer anionisch verlaufenden Polyreaktion des Isoprens mit n-Butyllithium

* Siehe Tab. 1.

⁹ F. Patat und Hj. Sinn, Angew. Chem. 75, 805 (1963).

als Katalysator in homogener Phase ein Gemisch aus ungefähr 70% der 3,4-, 23% der 1,4-trans- und 7% der 1,2-Konfiguration erhalten¹⁰.

In Tab. 2 sind die Molekulargewichte und die Dichten der verwendeten Polymeren angegeben.

Tabelle 2. Molekülgrößen und Dichten der Polymeren

Substanz	$\bar{M} \times 10^{-3}$			\bar{M}_{SD}	d (g/cm ³)	Konfig.
	\bar{M}_η	\bar{M}_w	\bar{M}_n			
PÄG 28		30			1.219	
PÄG 6		7				
PIP Li 10			12			
PIP Li 20			22			98% 1,4 <i>cis</i>
PIP Li 30			32		0,906	
PIP Ä 10			12			$\left\{ \begin{array}{l} 70\% \text{ 3,4} \\ 23\% \text{ 1,4 } \textit{trans} \\ 7\% \text{ 1,2} \end{array} \right.$
PIP Ä 30			32			
PVac M 70	770		170	573		
PVac M 30	32				1,212	
PVac M 20	10					
PIB B 15			49	89	0.912	
PIB 30		30				

Lösungsmittel, Polymerlösungen

Die benötigten organischen Lösungsmittel wurden durch Rektifikation über eine Füllkörperkolonne mit ca. 10 theoret. Böden gereinigt. Die Brechungsindices zeigten gegenüber den Literaturwerten maximale Abweichungen von $\pm 0,0003$. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit wurde den Polyisoprenlösungen zur Stabilisation 1 g N-Phenyl- β -naphthylamin als Antioxidans zugegeben.

Die Dichten der Polymerlösungen wurden mit einem Rumanschen Senkkörper von 10 ml Verdrängung bestimmt.

Adsorbentien

Als Adsorbentien kamen Folien aus Aluminium (0,07 mm Dicke), Kupfer (0,02 mm) und Platin (0,035) sowie Glasplatten (0,5 mm) zur Verwendung. Die Aluminiumfolien der Größen 100×10 cm bzw. 50×10 cm, die Kupferfolien der Ausmaße $66,0 \times 7,3$ cm und die Platinfolie (125×8 cm) wurden der Länge nach zu Spiralen mit einem äußeren Durchmesser von ca. 7—10 cm bei einem Windungsabstand von ca. 1 cm gerollt. Die Spiralen wurden durch 2 Drähte des gleichen Materials, die sämtliche Spiralwindungen ca. 5 mm unter dem oberen Folienrand kreuzweise durchbohrten, fixiert.

5 Glasplatten der Größe 5×10 cm wurden dreimal durchbohrt und durch Kupferdrähte im Abstand von ca. 1 cm festgehalten.

Zur Beseitigung der Verunreinigungen an der Oberfläche wurden die Aluminium- und Kupferfolien etwa 10 Sek. in siedende verd. HNO₃ (1:10) getaucht. Die Ausbildung eines zusammenhängenden, nicht zur Tropfenbildung neigenden Wasserfilms an der Folienoberfläche galt als Zeichen hinreichender

¹⁰ H_j. Sinn, C. Lundborg und K. Kirchner, Angew. Chem. **70**, 744 (1958).

Sauberkeit. Durch zweimaliges Spülen in destill. Wasser wurden die Säurereste entfernt und zur Beseitigung des Wassers die Adsorbenskörper nacheinander in Methanol und Äther geschwenkt und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 mindestens 12 Stdn. getrocknet. Der metallische Glanz blieb auch nach dieser Behandlung erhalten. Für die Messung wurden jeweils neue Folien verwendet. Ein wiederholter Gebrauch der Folien ist möglich, wenn durch ein Lösungsmittel vollständige Desorption erreicht werden kann.

Die Platinfolie wurde nach jeder Messung bei $1000^\circ C$ gegläht, noch heiß in das jeweilige Lösungsmittel gebracht und dort bis zum nächsten Einsatz aufbewahrt.

Die Glasplatten wurden in rauchender HNO_3 kurz erhitzt und anschließend mit Wasser gespült. Vor der Messung wurden sie einige Tage in dem jeweiligen Lösungsmittel, das einige Male erneuert wurde, eingewöhnt.

V Versuchsergebnisse und ihre Diskussion

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die untersuchten Polymeren in Abhängigkeit von Molekulargewicht, Lösungsmittel, Adsorbens und Temperatur.

Tabelle 3. Übersicht der untersuchten Polymeren

Polymerbez.	$\bar{M} \times 10^{-3}$	Lösungsmittel	Adsorb.	Temp. $^\circ C$
PÄG 28	30	Benzol	Glas	15,0; 22,5
		Methanol Wasser		32,5; 42,5
		Methanol	Platin	22,5
PÄG-Mischungen				
PÄG 28:PÄG 6				
1:2				22,5
1:1		Benzol	Aluminium	22,5; 32,5
2:1				
4:1				
PVae				
M 20	10	Benzol	Aluminium	22,5; 32,5
		Methanol	Kupfer	42,5
M 30	36			
M 70	700	Benzol		
PIP				
Li 10	12			
Li 20	22	CCl_4	Aluminium	22,5; 32,5
Li 30	32		Kupfer	
Mischung				
PIP Ä 10 + Ä 30 (1:1)		CCl_4		
PIB 30	30	Cyclohexan	Aluminium	22,5; 32,5
PIB B 15	50			

Die Abbildungen 1 bis 10 zeigen davon einige charakteristische Ergebnisse. Bezüglich der übrigen Adsorptionsisothermen sei auf ¹ verwiesen.

a) Adsorptionszeitkurven

Alle Adsorptionszeitkurven zeigen ausnahmslos asymptotischen Verlauf, der bei der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an glatten Oberflächen zu erwarten ist und auch in früheren Arbeiten^{5, 8} gefunden wurde.

Mit zunehmender Konzentration, höherer Temperatur und zu niedrigeren Molekulargewichten hin ist ein Anstieg der Adsorptionsgeschwindigkeit festzustellen. Wie durch frühere Versuche gezeigt wurde¹¹, wird auch an glatten Oberflächen die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit der Makromoleküle in Lösung bestimmt. Bei unseren Systemen lag die Adsorptionszeit, d. h. die Zeit, nach der keine merkliche Änderung der Adsorptionsmenge mehr gemessen werden konnte, normalerweise bei 1 bis 2 Stunden. In einigen extremen Fällen (hohes Molekulargewicht, tiefe Temperatur, hohe Konzentration) lag die Einstellzeit, offenbar zurückzuführen auf die hohe Viskosität der Lösung, bei 4 Stunden. Bei allen untersuchten Systemen waren auch nach einer Meßdauer von 24 Stunden keine nachträglichen Änderungen der einmal angezeigten adsorbierten Mengen innerhalb der Fehlergrenze zu beobachten.

b) Adsorptionsisothermen

Trägt man die im Gleichgewicht adsorbierten Mengen gegen die zugehörigen Lösungskonzentrationen auf, so erhält man die Adsorptionsisothermen (Abb. 1 bis 9).

Zum erstenmal wurde bei Polymeren eine stufenförmige Gestalt der Adsorptionsisotherme bei Messungen mit Polyäthylenglykolen von *Patat*, *Killmann* und *Schneider*^{7, 8} gefunden. Diese Isothermenform wurde auch hier in erweiterten Untersuchungen mit Polyäthylenglykol in allen verwendeten Lösungsmitteln, an allen Adsorbentien, bei allen Temperaturen festgestellt und scheint eine spezifische Eigenschaft dieser Polymerart (PÄG) zu sein. Die Stufenisothermen treten auch bei Mischungen von Polyäthylenglykolen verschiedener Molekulargewichte auf und werden offenbar von der Verteilung der Polymerproben nicht beeinflusst.

Bei den anderen gemessenen Polymeren war dagegen nur bei bestimmter Koordinierung der Parameter Lösungsmittel, Adsorbens, Molekulargewicht und Temperatur eine ausgeprägte Stufenform zu erkennen. Treten keine Stufen in der Isotherme auf, so kann nicht unmittelbar daraus gefolgert werden, daß es sich lediglich um eine Monoschichtadsorption handelt. Aus den Ergebnissen ist vielmehr anzunehmen, daß sich in diesen Fällen die Mehr-

¹¹ C. Schliebener, Dissertation TH München 1960.

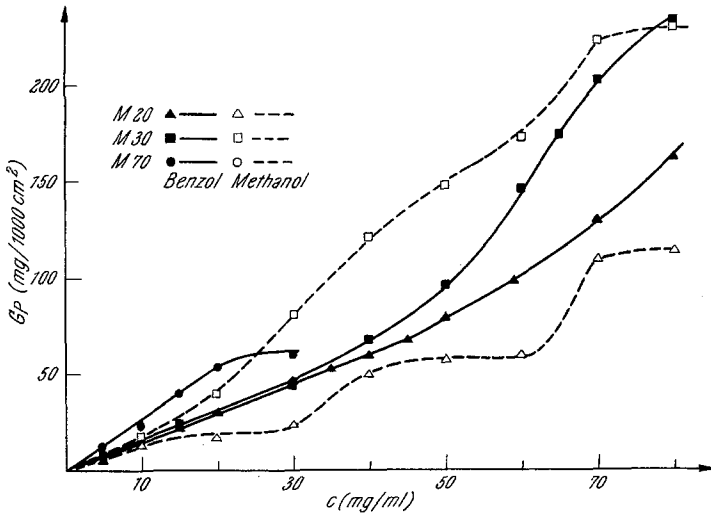


Abb. 1. Molekulargewichts- und Lösungsmittel-Abhängigkeit einiger Polyvinylacetate in Benzol und Methanol bei 22,5°C

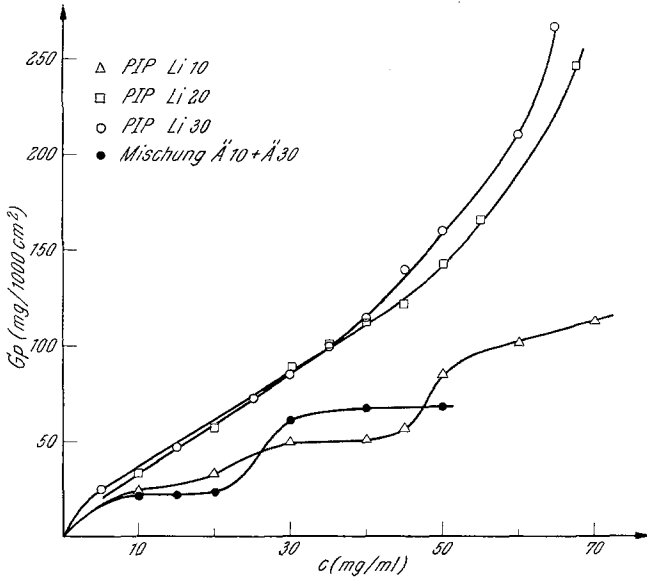


Abb. 2. Molekulargewichts- bzw. Verteilungsabhängigkeit verschiedener Polyisoprene aus CCl_4 an Aluminium bei 22,5°C

schichtenadsorption nicht in einer stufenförmigen Isotherme ausprägt. Die einzelnen Stufen fließen ineinander über, die Isotherme „verschmiert“.

Das Auftreten der Stufenisothermen ist offenbar auf ein spezielles Ordnungsvermögen des Makromoleküls in der Adsorptionsschicht zurück-

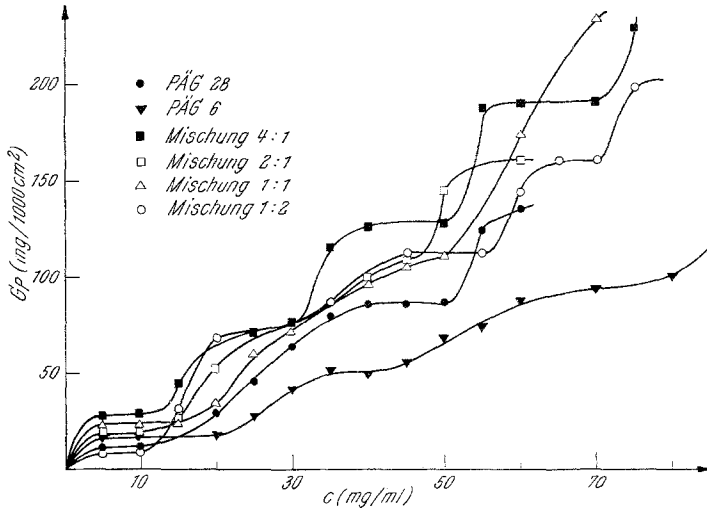


Abb. 3. Adsorptionsisothermen von Mischungen der Polyäthylenglykole PÄG 28 und PÄG 6 in den Mischungsverhältnissen 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 und der beiden Komponenten aus Benzol an Aluminium bei 22,5°C

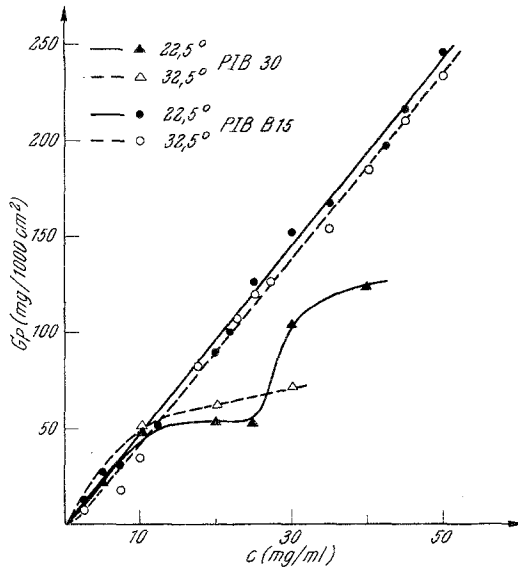


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von PIB B 15 und PIB 30 aus Cyclohexan an Aluminium bei 22,5° und 32,5°C

zuführen. Dieses Ordnungsvermögen ist demnach beim PÄG besonders ausgeprägt, während bei den übrigen Polymerarten jeder einzelne Systemparameter für diese Eigenschaft ausschlaggebend sein kann.

Besondere Aufmerksamkeit ist den Adsorptionsisothermen zu widmen, die nur bis zum ersten Sättigungswert gemessen wurden. So erwies sich

beispielsweise der bei der Adsorption von PVAc M 70 aus Benzol an Kupfer aufgefundene Sättigungszustand⁵ bei Ausdehnung der Messungen auf

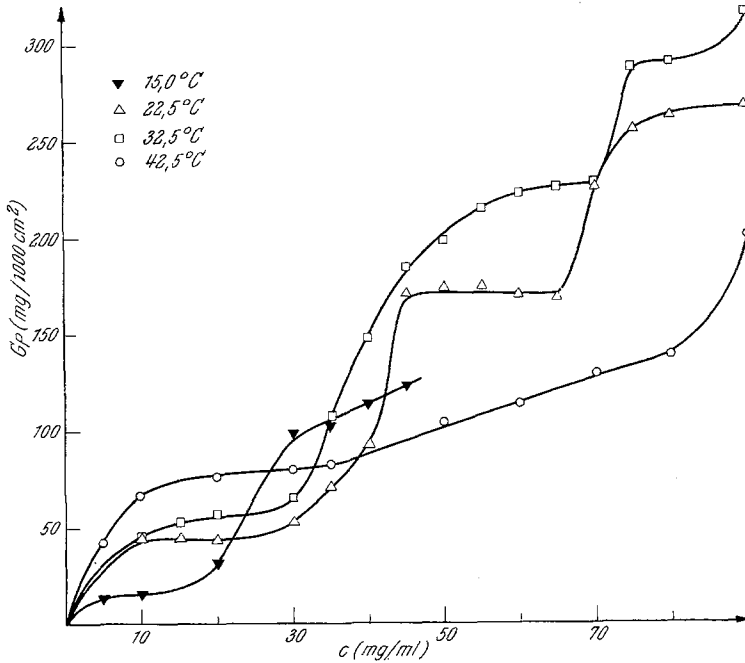


Abb. 5. Polyäthylenglykol PÄG 28 an Glas aus Wasser bei verschiedenen Temperaturen

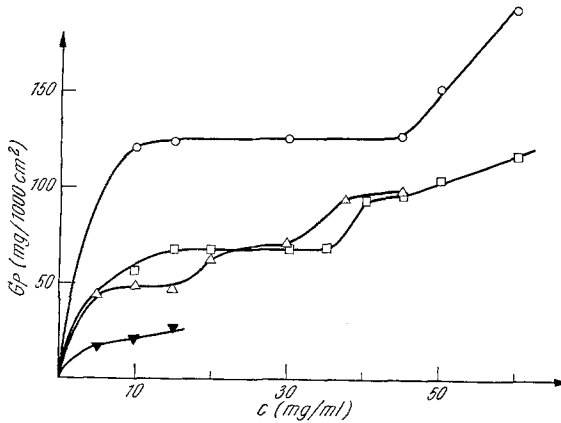


Abb. 6. PÄG 28 an Glas aus Methanol bei verschiedenen Temperaturen

höhere Konzentrationen ($c > 10$ mg/ml) als Stufe, da ein erneuter Anstieg der Isothermen nachgewiesen werden konnte (s. Abb. 8).

Bei Messungen mit Polyäthylenglykol und Polyisopren traten gleichfalls scheinbar breite Sättigungszustände auf, die sich jedoch bei der

weiteren Untersuchung als Stufen erwiesen (Abb. 5, 6). Es kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß viele bisher aufgefundene Sättigungsgrenzen von Adsorptionsisothermen nur die erste

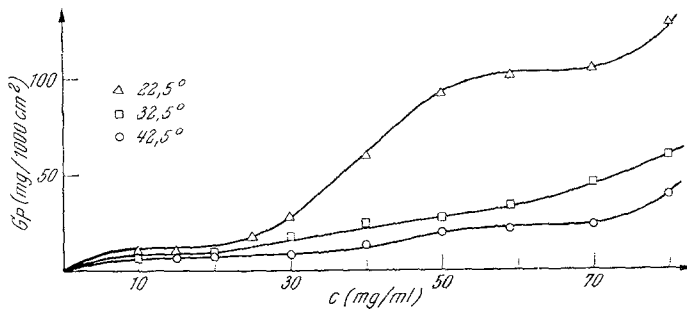


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit von PVAc M 20 an Kupfer aus Benzol

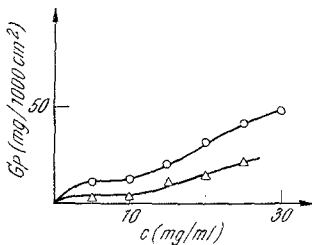


Abb. 8.

Abb. 8. PVAc M 70 an Kupfer aus Benzol bei 22,5° und 32,5°C

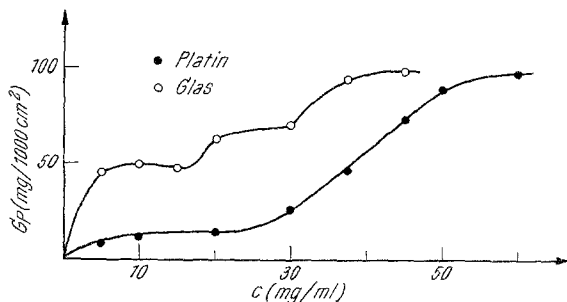


Abb. 9.

Abb. 9. Adsorbensabhängigkeit bei der Adsorption von PAg 28 aus Methanol bei 22,5°C

ausgeprägte Stufe darstellen und bei Messung zu höheren Konzentrationen ebenfalls Stufenisothermen resultieren.

c) Abhängigkeit der Adsorption von den einzelnen Parametern

1. Abhängigkeit vom Molekulargewicht und dessen Verteilung

Wie in fast allen früheren experimentellen Arbeiten wird auch hier bei allen Polymeren eine Zunahme der adsorbierten Mengen mit dem Molekulargewicht beobachtet (Abb. 1, 2, 4). Auch alle theoretischen Ableitungen der Adsorption von Polymeren fordern Zunahme bzw. Unabhängigkeit, auf keinen Fall Abnahme der Adsorptionsmenge mit steigendem Molekulargewicht³. Die Ausnahmen in einigen Arbeiten¹²⁻¹⁵ traten

¹² J. Claeson und S. Claeson, Arkiv Kemi, Min., Geol. A 19, 1 (1944).

¹³ J. Claeson und S. Claeson, Arkiv Kemi, Min., Geol. A 26, 81 (1949).

¹⁴ J. Claeson, Discuss. Farad. Soc. 7, 34 (1949).

¹⁵ M. A. Golub, J. Polym. Sci. 11, 583 (1953).

bei der Adsorption an porösen Materialien auf, bei denen die für das Polymere zur Verfügung stehende Oberfläche mit steigendem Molekulargewicht kleiner wird und die adsorbierte Menge pro Gramm Adsorbens abnimmt. In diesen Fällen ist die Adsorption durch eine sehr kleine Adsorptionsgeschwindigkeit gekennzeichnet.

Interessante Ergebnisse brachten die Versuche mit Mischungen von Proben verschiedener Molekulargewichte bei Polyäthylenglykol und Polyisopren. Die PÄG-Gemische aller untersuchten Mischungsverhältnisse wiesen höhere Adsorptionsmengen auf als jede der reinen Komponenten vom mittleren Molekulargewicht 28000 und 6000 (Abb. 3). Diese hohen Adsorptionen werden offenbar durch eine starke Verfilzung der kurzkettigen mit den länger-kettigen Polyäthylenglykolen in der Adsorptionsschicht hervorgerufen. Diese Verfilzung, „intertwinning“¹⁶, entspricht dem hohen Ordnungsvermögen der Polyäthylenglykole, die bereits in Lösung als relativ starre Fadenmoleküle vorliegen. Die Mischung von Polyisopren PIP \bar{A} 10 und PIP \bar{A} 30, deren mittleres Molekulargewicht etwa dem des PIP Li 20 entspricht, zeigt gegenüber diesem eine wesentlich niedrigere Adsorptionsmenge, der Verlauf der Adsorptionsisotherme entspricht weitgehend der Isotherme des PIP Li 10 (Abb. 2). Dieser Befund ist zu erklären, wenn man eine bevorzugte Adsorption des niedermolekularen Anteils, bedingt durch die höhere Ordnung der Schicht, annimmt.

Auf den wesentlichen Unterschied der Abhängigkeit der Adsorptionsmenge vom Molekulargewicht und der bevorzugten Adsorption eines Molekulargewichts wurde bereits hingewiesen³.

2. Abhängigkeit von der Temperatur

Auch bei der hier gemessenen Adsorption von Polymeren an glatten Oberflächen tritt, wie in früheren Arbeiten berichtet, sowohl Zu- als auch Abnahme der Adsorptionsmengen mit der Temperatur auf (Abb. 4, 5, 6, 7, 8). Positive und negative Temperatureffekte sind auf Grund theoretischer Überlegungen möglich und verständlich³.

Die Reversibilität der Polymeradsorption, die für die Ermittlung der differentiellen Adsorptionswärmen nach *Clausius—Clapeyron* Voraussetzung ist, konnte nur im Falle der Polyäthylenglykole in allen Systemen konstatiert werden. Wie bei der Adsorption an Aluminium aus Methanol⁸ wurde auch bei den in dieser Arbeit ausgeführten Messungen mit PÄG 28 an Glas aus den Lösungsmitteln Benzol, Methanol, Wasser für die erste Schicht ein eindeutig endothermer Adsorptionsverlauf, mit Werten für ΔH in der Größenordnung von + 4 bis + 7 kcal/Mol festgestellt (Abb. 10).

¹⁶ R. R. Stromberg, E. Passaglia und D. J. Tutas, J. Res. Nat. Bur. Stand. 67 A, 431 (1963).

Aus der Umkehrung der Neigung der *Clausius—Clapeyron*-Geraden zu hohen Bedeckungen hin läßt sich ein exothermer Charakter für die Adsorption in der zweiten Schicht erkennen.

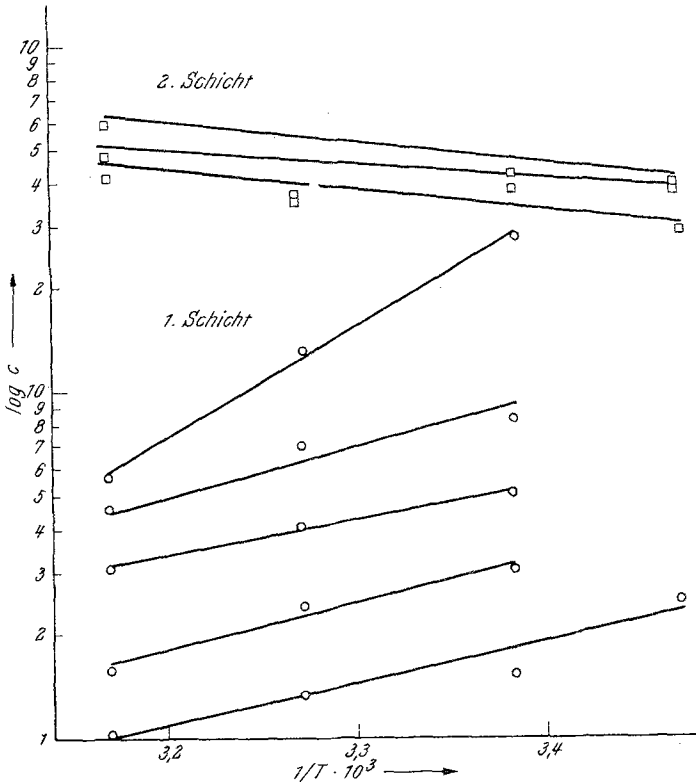


Abb. 10. *Clausius—Clapeyron*-Gerade für das System PÄG 28—Glas—Wasser

3. Lösungsmittelabhängigkeit

In der Regel wurde aus dem schlechteren Lösungsmittel eine höhere Adsorptionsmenge erhalten. Durch das polare Methanol wird das Auftreten stufenförmiger Adsorptionsisothermen beim Polyvinylacetat gegenüber dem unpolaren Lösungsmittel Benzol bei der Adsorption an Aluminium begünstigt (Abb. 1). Dagegen ist beim Polyäthylenglykol das Lösungsmittel ohne Einfluß auf die Stufenform.

4. Abhängigkeit vom Adsorbens

Ein Vergleich der Adsorptionsmengen an verschiedenen Adsorbentien ist problematisch, da bei der Berechnung der adsorbierten Mengen pro Flächeneinheit die geometrisch ausgemessenen Oberflächen herangezogen

werden. Bei glatten Adsorbensfolien bzw. -platten kann, bedingt durch die Vorbehandlung, die für die Adsorption von Makromolekülen wirksame Oberfläche verschieden sein von der geometrisch ausgemessenen. Somit erklärt sich zum Teil die bei der Adsorption an Glas vielfach aufgefundene hohe Adsorptionsmenge (Abb. 9). Weit unübersichtlicher aber werden die Verhältnisse beim Vergleich mit porösen Adsorbentien. Bei der Adsorption an glatten Oberflächen werden immer bedeutend größere Adsorptionsmengen als an körnigen und besonders porösen Adsorbentien gefunden. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß an glatten Oberflächen auf die ausmeßbare, andererseits bei porösen Materialien auf die durch Gasadsorption nach der B. E. T.-Methode ermittelte Oberfläche bezogen wird. Die an glatten Adsorbentien wirksame Oberfläche ist etwas größer als der geometrischen entspricht, die adsorbierte Menge pro wirksame Flächeneinheit ist deshalb etwas niedriger anzusetzen.

Die für die Polymeradsorption wirksame Oberfläche der porösen Materialien dagegen ist wesentlich kleiner als die durch Gasadsorption ermittelte, da diese Adsorbentien für Makromoleküle schwer bzw. nicht zugängliche innere Oberflächen besitzen. An porösen Adsorbentien ist deshalb mit einer großen Adsorptionsdauer (Diffusion!) zu rechnen und eine pro wirksame Flächeneinheit beträchtlich höhere Adsorptionsmenge zu erwarten.

d) Die adsorbierte Schicht

*Gottlieb*¹⁷ war es bei der Messung der Oberflächenpotentiale von Metallen während der Adsorption von Polyvinylacetat und Oktadecylacetat möglich anzugeben, wenn eine Sättigung der Oberfläche mit adsorbierten Segmenten erreicht ist, d. h. wenn alle Haftpunkte des Adsorbens an der Oberfläche mit Polymersegmenten besetzt sind. Dann nämlich hat das Oberflächenpotential einen Maximalwert erreicht, der sich durch weitere Adsorption nicht mehr ändert. Die weitere Adsorption von Polyvinylacetat, die durch radioaktive Bestimmung des irreversiblen Anteils des adsorbierten Polymeren festgestellt wurde, muß derart erfolgen, daß einzelne Segmente von adsorbierten Makromolekülen sich von der Oberfläche lösen, deren Adsorptionsstelle dann durch das Segment eines neu adsorbierten Makromoleküls eingenommen wird. Diese „Verdrängungsadsorption“ wurde schon im Falle des Polyäthylenglykols bei der Diskussion der Adsorptionseenthalpien erkannt⁸.

Die ebenso mögliche Erklärung, daß es sich bei der weiteren Adsorption nach Erreichen des Potentialendwertes um eine Wechselwirkung mit schon adsorbierten Polymeren, d. h. um die Adsorption in einer zweiten Schicht handelt, wird durch unsere Messungen nicht bestätigt, da die

¹⁷ M. H. Gottlieb, J. Physic. Chem. **64**, 427 (1960).

Sättigungsmenge der ersten Schicht bei wesentlich höheren Adsorptionsmengen liegt und erst bei höheren Lösungskonzentrationen erreicht wird.

Eine Verdrängungsadsorption wird sich immer dann stark bemerkbar machen, wenn die Adsorptionsenergie pro adsorbiertes Segment hoch ist und dadurch bei der Adsorption bei kleinen Lösungskonzentrationen eine flache Auflage (viele Haftstellen, geringe Schlaufenlänge) des Polymeren eintritt und somit die Knäuelgestalt des Polymeren in Lösung aufgelöst wird.

Auch nach der erweiterten Theorie von *Simha*, *Frisch* und *Eirich*^{18, 19, 20, 21} und nach *Silberberg*^{22, 23} ergibt sich für hohe Adsorptionskräfte eine flache Auflage des Makromoleküls bei Haftung an vielen Segmenten, wobei die Wechselwirkung der Moleküle, die bei erhöhter Oberflächenkonzentration auftritt, zunächst keine Beachtung findet.

Stromberg und Mitarbeiter haben zum erstenmal eine direkte Schichtdickenmessung mittels der ellipsometrischen Methode durchgeführt^{16, 24}. Bei der Adsorption von Polystyrol (mittl. Molekulargewicht 76000) aus Cyclohexan an Chromeisenplatten wird zunächst bei sehr niedrigen Konzentrationen (bis zu 1,5 mg/ml) ein Anstieg der Dicke der adsorbierten Schicht festgestellt. Im gleichen Konzentrationsbereich nimmt die Polymerkonzentration in der Adsorptionsschicht ab. Dies entspricht den Vorstellungen von *Killmann* und *Schneider*⁸, die zunächst eine flache Auflage der Makromoleküle an der Adsorbensoberfläche annehmen, die bei weiterer Adsorption durch „Verdrängung“ zusammengeschoben und aufgerichtet werden. Der erneute Anstieg der Polymerkonzentration in der Adsorptionsschicht bei einer Lösungskonzentration von 8 bis 10 mg/ml deutet den Aufbau einer zweiten Adsorptionsschicht an und deckt sich bezüglich der Lösungskonzentrationen mit den Isothermen, die in dieser Arbeit bei der Adsorption von Polyäthylenglykolen gefunden wurden (z. B. Abb. 3).

Ausblick

Die bisher verwendeten Methoden der Adsorptionsmessung beschränken sich auf kleine Konzentrationen bzw. niedrige Bedeckungen und erfassen somit zwangsläufig nur die Monoschichtadsorption.

Mit der von uns entwickelten Wägemethode gelingt es, Mehrschichtenadsorption experimentell nachzuweisen und zu verfolgen. Darüber hinaus

¹⁸ *R. Simha, H. L. Frisch* und *F. R. Eirich*, *J. Physic. Chem.* **57**, 584 (1953).

¹⁹ *H. L. Frisch* und *R. Simha*, *J. Physic. Chem.* **58**, 507 (1954).

²⁰ *H. L. Frisch*, *J. Physic. Chem.* **59**, 633 (1955).

²¹ *H. L. Frisch* und *R. Simha*, *J. Chem. Phys.* **24**, 652 (1956).

²² *A. Silberberg*, *J. Physic. Chem.* **66**, 1872 (1962).

²³ *A. Silberberg*, *J. Physic. Chem.* **66**, 1884 (1962).

²⁴ *F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg*, und *H. L. Steinberg*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **67 A**, 363 (1963).

liegt der Vorteil der Wägemethode in der ungestörten Bestimmung von Adsorptionsmengen an glatten, ausmeßbaren Oberflächen. Der Messung zu hohen Konzentrationen hin ist lediglich durch die Viskosität der Lösungen eine Grenze gesetzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß der bereits von anderen Autoren für die Monoschichtadsorption nachgewiesene, vielfältige Einfluß der Versuchsparameter (Art des Polymeren, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Lösungsmittel, Adsorbens, Temperatur) auch bei der Mehrschichtenadsorption zu berücksichtigen ist. Dabei ist zu beachten, daß für die erste Schicht durch die unmittelbare Wechselwirkung mit der Oberfläche auch weitgreifende Änderungen der Gestalt des Makromoleküls in der Lösung erfolgen, so daß die Ausbildung dieser Schicht unter Verbrauch von Wärme endotherm erfolgen kann. Für die weiteren Schichten scheint die Wärmetönung durchweg positiv zu sein (ΔH -Werte negativ). Das bedeutet einmal, daß Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit von Makromolekülen an Oberflächen aus deren Adsorptionsverhalten mit ungleich größerer Vorsicht gezogen werden müssen als bei katalytischen Gasreaktionen. Zum anderen ist auch der Adsorption als allgemeiner Trennungsmethode von Molekeln bei Polymeren insofern eine Grenze gesetzt, als die Trennungsmöglichkeit in jedem Einzelfall im Detail untersucht werden muß und bei der Komplexheit der Mehrschichtenadsorption häufig nicht gegeben sein wird.