

УДК 541(64+183):532.77

Влияние молекулярной массы на кинетику формирования нанослоев при адсорбции из смеси неполярных полимеров

В.Н. Чорная, Г.Я. Менжерес, Т.Т. Тодосийчук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковский шоссе, Киев, 02160, Украина

Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика адсорбции из растворов смесей полимеров при изменении молекулярной массы одного из полимерных компонентов. Показано, что с увеличением длины полимерной цепи величины адсорбции, энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции уменьшаются, что свидетельствует об ухудшении сродства макромолекул к поверхности адсорбента с ростом молекулярной массы. На ИК-спектрах, в области валентных колебаний гидроксильных групп адсорбента (аэросила), зарегистрировано адсорбционное взаимодействие каждого компонента смеси, интенсивность которого ослабевает с увеличением молекулярной массы.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, растворы смесей полимеров, молекулярная масса, адсорбционные нанослои.

Введение.

При получении композиционных материалов на основе смесей полимеров большое значение имеет формирование поверхностных слоев на границе раздела с твердым телом, как следствие адсорбции на межфазной границе, при этом поверхностные слои образуются обоими полимерными компонентами и их свойства существенно зависят от молекулярной массы. Зависимость количества адсорбированного полимера от его молекулярной массы очень важна, так как на основании этих данных можно делать предположение о строении адсорбционного слоя, числе активных центров адсорбции и энергии связи на одну молекулу [1]. Необходимость таких исследований заключается еще и в том, что толщина образующихся адсорбционных слоев определяется в значительной мере молекулярной массой исследуемых полимеров [2, 3] и в большинстве случаев предпочтительная адсорбция одного из компонентов смеси, обладающего большим сродством к поверхности адсорбента, зависит от молекулярной массы другого, что приводит к структурной неоднородности сформированных адсорбционных нанослоев. Отсюда следует, что оценка влияния молекулярной массы одного из компонентов тройной системы полимер 1 – полимер 2 – растворитель на адсорбционную активность другого компонента представляет значительный интерес, поскольку возникает возможность изучения механизма формирования адсорбционных нанослоев в случае смесей полимеров.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были бинарные растворы цис-1,4 полибутадиенового каучука (ПБ) трех

молекулярных масс (M_w), равных 3 000; 50 000 и 130 000 (параметр термодинамической гибкости $\sigma_{ПБ} = 1,7$), а также растворы смесей ПБ с полистиролом (ПС) $M_w = 220\ 000$, $\sigma_{ПС} = 2,4$. Исследуемые полимеры являются неполярными, гибкоцепными и незначительно отличаются между собой значением параметра термодинамической гибкости.

В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод (CCl_4), как адсорбент – аэросил, который перед проведением адсорбционных исследований прокачивали в муфельной печи при температуре 600 °С для удаления физически связанной воды.

Значения критических концентраций для исследуемых полимерных компонентов $C_{ПС}^* = 0,9$ г/100 мл; $C_{ПБ(3\ 000)}^* = 3,5$ г/100 мл; $C_{ПБ(50\ 000)}^* = 2,2$ г/100 мл; $C_{ПБ(130\ 000)}^* = 0,6$ г/100 мл были определены нами и представлены в работе [4].

Исследовали бинарные разбавленные ($C < C^*$) растворы, концентрация ПБ – 0,075; 0,3 и 0,6 г/100 мл, растворы смесей полимеров с такой же концентрацией каждого полимера при соотношении ПБ:ПС = 1:1.

Кинетику адсорбции изучали при температуре 25 °С при соотношении адсорбент:раствор, равном 10 мг/мл.

Величину адсорбции (A , г/г) для каждого из полимеров в бинарных и тройных растворах рассчитывали по изменению концентрации после адсорбции с помощью ИК-спектроскопии. Концентрацию ПБ определяли по полосе валентных колебаний $CH=CH$ - групп, расположенных в области 3009 cm^{-1} (рис. 1), концентрацию ПС – по полосе деформационных колебаний замещенного ароматического кольца при 697 cm^{-1}

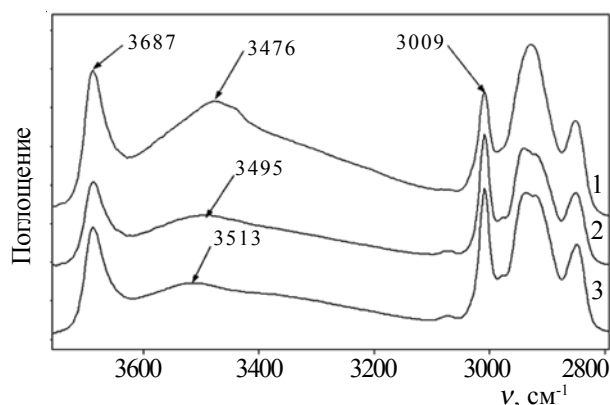


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ПБ молекулярных масс: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3) из бинарных растворов в области валентных колебаний SiOH - групп

(валентные колебания $-\text{CH}=\text{CH}-$ групп в ПБ расположены в области прозрачности ПС и наоборот).

Аналогично работам [5, 6] в настоящей работе были определены основные адсорбционные параметры: Q , кДж/моль (энергия адсорбционного взаимодействия); p (доля связанных сегментов); $Q \cdot p$ (теплота адсорбции), θ (степень заполнения поверхности).

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре “Тензор-37” с Фурье-преобразованием фирмы “Bruker Optik” (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составляла не более $\pm 5\%$.

Экспериментальная часть.

Бинарные растворы.

Представленные экспериментальные результаты являются продолжением работ по изучению кинетики адсорбции из смеси гибких неполярных полимеров [7] с учетом влияния молекулярной массы одного из полимерных компонентов.

Известно, что гибкие неполярные макромолекулы при адсорбции на твердой поверхности испытывают сильные конформационные превращения, образуя адсорбционные слои с относительно короткими участками полимерной цепи, непосредственно взаимодействующими с поверхностью, и значительными участками, направленными в объем раствора [8].

В табл. 1 представлены рассчитанные нами значения доли связанных сегментов для ПБ, которые характеризуют структуру адсорбционного слоя и согласуются с описанными выше общими представлениями.

Из данных табл. 1 следует, что конформация макромолекулы на поверхности адсорбента зависит от длины полимерной цепи, т.е. от молекулярной массы.

С увеличением молекулярной массы ПБ число контактов полимер–поверхность уменьшается, в адсорбционном слое начинают преобладать макромолекулы с большими фрагментами петель и хвостов, направленными в объем раствора. Такой механизм адсорбционного взаимодействия ПБ в зависимости от молекулярной массы подтверждают полученные данные по энергии адсорбционного взаимодействия, теплоте адсорбции и степени заполнения поверхности. Из представленных в табл. 1 данных видно, что с ростом длины цепи значения указанных параметров уменьшаются как следствие уменьшения сродства макромолекул ПБ к поверхности адсорбента. В процессе установления адсорбционного равновесия число контактов полимер–поверхность при всех значениях молекулярной массы уменьшается (табл. 1).

С уменьшением молекулярной массы величина адсорбции для всех исследуемых концентраций ПБ растет, что объясняется доступностью большей части поверхности адсорбента для полимерных клубков меньшего размера (рис. 2). Небольшие макромолекулы, создавая меньше стерических препятствий [9], экранируют активные центры адсорбента в меньшей степени и адсорбируются интенсивнее.

В пользу такого объяснения свидетельствуют и представленные фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ПБ трех молекулярных масс (рис. 1). Как видно из рисунка, в области $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ в спектрах появляется полоса, которая относится к связанным SiOH-группам, как результат адсорбционного взаимодействия между свободными гидроксильными группами адсорбента и π - \bar{e} двойной связи в макромолекуле ПБ [10]. С ростом молекулярной массы эта полоса смещается в область больших волновых чисел, в частности, для ПБ с молекулярной массой $3\,000$ она соответствует 3476 см^{-1} , для ПБ с молекулярной массой $50\,000$ — 3495 см^{-1} , а для ПБ с молекулярной массой $130\,000$ — 3513 см^{-1} . Такое смещение полосы в высокочастотную область связано с уменьшением энергии адсорбционного взаимодействия и, соответственно, теплоты адсорбции (табл. 1). Кроме смещения полосы, характеризующей адсорбционное взаимодействие, наблюдается и существенное уменьшение относительной интенсивности полосы в максимуме (3455 см^{-1}) и

Таблица 1. Изменение во времени значения энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), доли связанных сегментов (p), теплоты адсорбции ($Q \cdot p$, кДж/моль), степени заполнения поверхности (θ), полученные при адсорбции ПБ трех молекулярных масс из бинарных растворов

| Время, мин. | Q | | | p | | | $Q \cdot p$ | | | θ | | |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| | м.м. $3 \cdot 10^3$ | м.м. $50 \cdot 10^3$ | м.м. $130 \cdot 10^3$ | м.м. $3 \cdot 10^3$ | м.м. $50 \cdot 10^3$ | м.м. $130 \cdot 10^3$ | м.м. $3 \cdot 10^3$ | м.м. $50 \cdot 10^3$ | м.м. $130 \cdot 10^3$ | м.м. $3 \cdot 10^3$ | м.м. $50 \cdot 10^3$ | м.м. $130 \cdot 10^3$ |
| 10 | 22,7 | 21,5 | 20,5 | 0,45 | 0,35 | 0,25 | 10,22 | 7,53 | 5,00 | 0,85 | 0,70 | 0,60 |
| 600 | 22,3 | 21,0 | 20,0 | 0,40 | 0,30 | 0,20 | 8,92 | 6,30 | 3,86 | 0,90 | 0,85 | 0,75 |

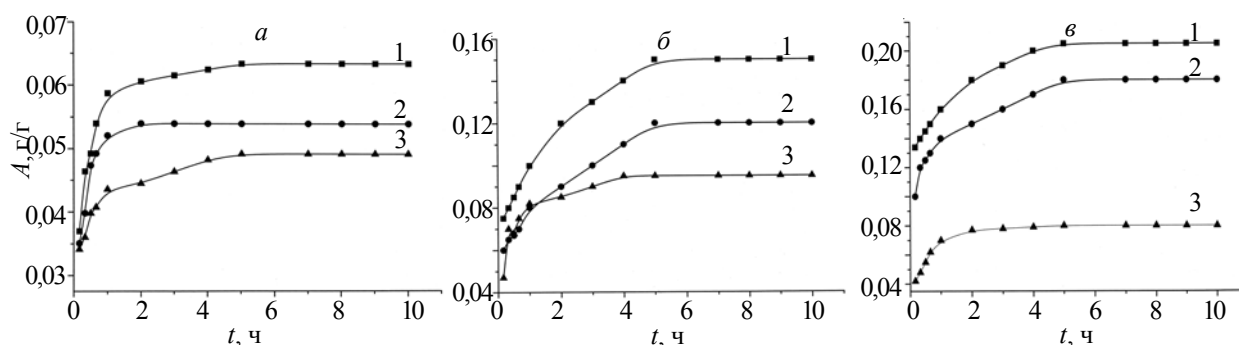


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПБ- CCl_4 при молекулярных массах: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3) и концентрациях: 0,075 (а); 0,300 (б) и 0,600 г/100 мл (в)

интегральной интенсивности, что связано с уменьшением адсорбции с ростом молекулярной массы ПБ (рис. 2).

При анализе данных по кинетике адсорбции следует иметь в виду, что скорость адсорбции определяется диффузией макромолекул к поверхности адсорбента. Поэтому закономерным является то, что при наименьшей концентрации (0,075 г/100 мл) и минимальном значении молекулярной массы адсорбционное равновесие устанавливается быстрее всего (рис. 1а). В растворах таких концентраций ($C \ll C^*$) процессы кластерообразования практически отсутствуют в отличие от концентраций $C \geq C^*$, поэтому изолированные макромолекулы быстрее достигают поверхности адсорбента [11]. Однако в равновесном состоянии максимальные величины адсорбции наблюдаются при наибольшей концентрации (0,6 г/100 мл). При этом формируются адсорбционные слои различной морфологии: от изолированных макромолекул разной конформации до кластеров с различной степенью связывания с поверхностью [12].

Полученные значения степени покрытия поверхности (θ) при всех значениях молекулярных масс ПБ свидетельствуют о том, что практически полное насыщение поверхности происходит в первые минуты контакта раствора полимера с адсорбентом (табл. 1). Процессы реорганизации адсорбционного слоя с целью достижения равновесных структур происходят при уже полностью покрытой поверхности адсорбента. Это дает возможность рассчитать толщину слоя при любой концентрации раствора по значениям адсорбции и удельной поверхности адсорбента.

При адсорбции из бинарных растворов толщина

адсорбционных слоев была рассчитана по уравнению [13]:

$$\delta = A / \rho \cdot S_{\text{ads}}$$

где: δ – толщина адсорбционного слоя, нм; ρ – плотность полимера в адсорбционном слое, г/см³; S_{ads} – удельная поверхность адсорбента, см²/г; A – величина адсорбции, г/г.

Значения толщин адсорбционных слоев при адсорбции из бинарных растворов трех молекулярных масс ПБ представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что с ростом молекулярной массы ПБ толщины адсорбционных слоев уменьшаются. При установившемся адсорбционном равновесии толщины адсорбционных слоев превышают размер макромолекулярных клубков ПБ (5–15 нм) и сопоставимы с размерами кластеров (20–100 нм), т.е. при адсорбции формируются наноразмерные адсорбционные слои.

Тройные растворы.

Формирование адсорбционных слоев, особенно при адсорбции из растворов смесей полимеров, протекает в неравновесных условиях [12]. Это позволяет рассматривать образование адсорбционных слоев как процесс самоорганизации смешанных нанослоев [13], что подразумевает спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в неравновесных системах [14].

Для тройных растворов суммарная толщина адсорбционного слоя, сформированного обоими полимерами, была рассчитана по уравнению [13]:

$$\delta_{\text{mix}} = (A_A / \rho_A + A_B / \rho_B) / S_{\text{ads}}$$

где: δ_{mix} – толщина адсорбционного слоя, сформированного обоими полимерами; ρ_i – плотности полимеров; S_{ads} – удельная поверхность адсорбента; A_A и A_B –

Таблица 2. Изменение во времени значений энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), доли связанных сегментов (p), теплоты адсорбции ($Q \cdot p$, кДж/моль), степени заполнения поверхности из растворов смесей полимеров (θ)

| Время, мин. | Q | | | | | p | | | | | $Q \cdot p$ | | | | | θ | | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | ПС | | ПБ | | ПС+ПБ $130 \cdot 10^3$ | ПС | | ПБ | | ПС+ПБ $130 \cdot 10^3$ | ПС | | ПБ | | ПС+ПБ $130 \cdot 10^3$ | ПС | | ПБ | | ПС+ПБ $130 \cdot 10^3$ |
| | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | М.М. $3 \cdot 10^3$ | М.М. $50 \cdot 10^3$ | |
| 10 | 15,8 | 15,5 | 21,0 | 20,0 | 15,2 | 0,50 | 0,45 | 0,4 | 0,30 | 0,20 | 0,15 | 7,90 | 6,98 | 6,30 | 4,0 | 6,08 | 0,40 | 0,50 | 0,40 | 0,30 |
| 600 | 15,3 | 15,0 | 20,5 | 19,3 | 14,9 | 0,45 | 0,37 | 0,3 | 0,25 | 0,15 | 0,10 | 6,89 | 4,50 | 5,12 | 2,9 | 5,01 | 0,45 | 0,57 | 0,36 | 0,25 |

Таблица 3. Изменение во времени толщины адсорбционных слоев (d , нм), образованных из бинарных (ПС+ССl₄) и тройных растворов (ПС+ПБ+ССl₄) при разных молекулярных массах ПБ (концентрация полимеров 0,6 г/100 мл)

| Время, мин. | Бинарные растворы | | | Тройные растворы | | |
|-------------|---|--|---|---|--|---|
| | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $3 \cdot 10^3$ | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $50 \cdot 10^3$ | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $130 \cdot 10^3$ | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $3 \cdot 10^3$ | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $50 \cdot 10^3$ | $\sigma_{\text{ПБ}}$ м.м. $130 \cdot 10^3$ |
| 5 | 27 | 20 | 19 | 47 | 32 | 23 |
| 10 | 30 | 22 | 20 | 50 | 33 | 25 |
| 20 | 32 | 25 | 21 | 51 | 34 | 27 |
| 30 | 35 | 28 | 22 | 53 | 40 | 35 |
| 60 | 38 | 30 | 22 | 55 | 43 | 40 |
| 120 | 40 | 35 | 24 | 57 | 46 | 46 |
| 180 | 43 | 36 | 24 | 60 | 50 | 46 |
| 240* | 45 | 38 | 24 | 60 | 50 | 46 |

*В дальнейшем толщина адсорбционного слоя практически не меняется.

величина адсорбции компонентов A и B соответственно (табл. 3).

Одновременная адсорбция обоих термодинамически несовместимых полимеров ПБ и ПС из смеси (рис. 3–5) приводит к тому, что образующиеся

смешанные нанослои имеют большую толщину, чем при адсорбции из бинарных растворов: их толщина находится в пределах 23–60 нм и зависит от молекулярной массы ПБ. В зависимости от молекулярной массы меняются размеры цепей, их самоорганизация и

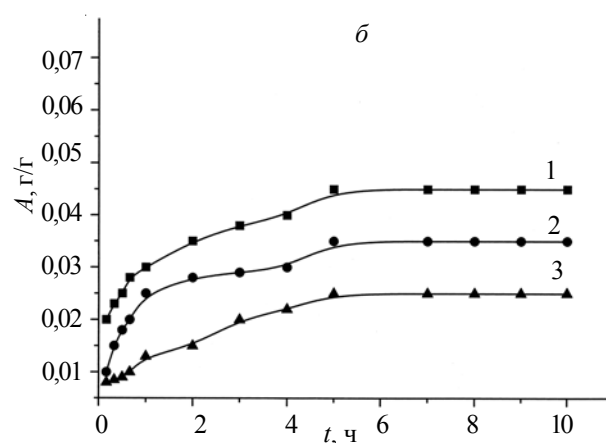
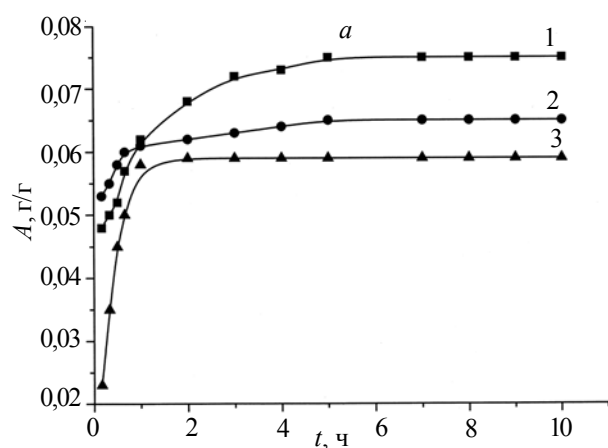


Рис. 3. Кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПС-ПБ-ССl₄ (соотношение компонентов 1:1, концентрация каждого компонента 0,075 г/100 мл) при молекулярных массах: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3). ПС (а) и ПБ (б)

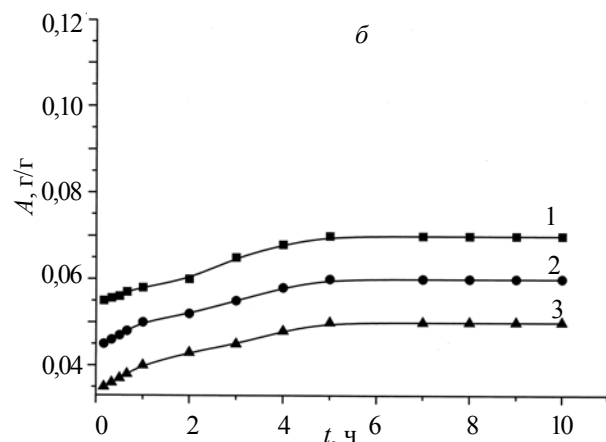
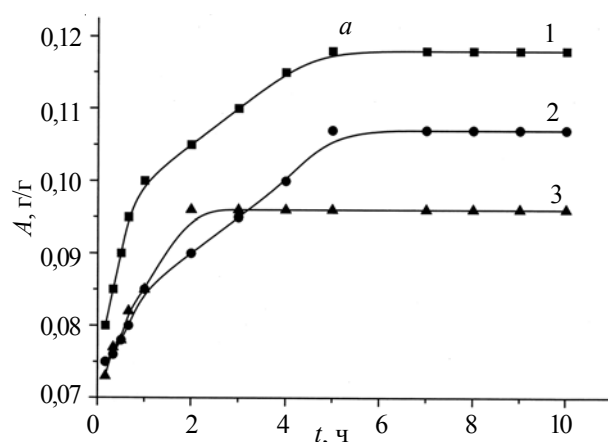


Рис. 4. Кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПС-ПБ-ССl₄ (соотношение компонентов 1:1, концентрация каждого компонента 0,3 г/100 мл) при молекулярных массах: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3). ПС (а) и ПБ (б)

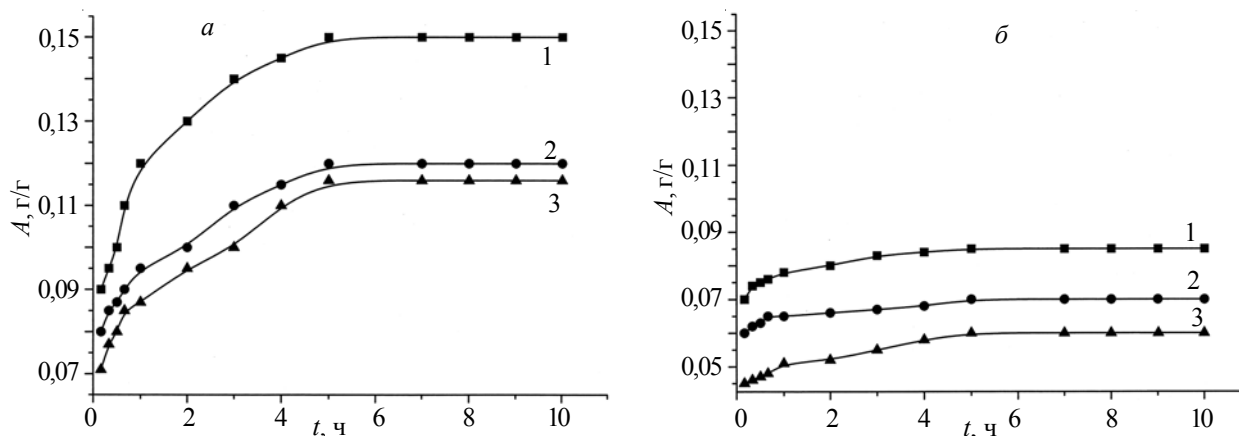


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПС-ПБ- CCl_4 (соотношение компонентов 1:1, концентрация каждого компонента 0,6 г/100 мл) при молекулярных массах: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3). ПС (а) и ПБ (б)

степень связывания с поверхностью (табл. 2). Соответственно меняется как структура адсорбционного слоя, так и его толщина. Из представленных в табл. 3 данных следует, что с ростом молекулярной массы ПБ толщина смешанных нанослоев уменьшается, что напрямую связано с величиной адсорбции.

При анализе результатов адсорбции из смеси следует иметь в виду, что присутствие в растворе смеси полимеров второго компонента существенным образом влияет как на адсорбционную активность первого компонента, так и на конформацию адсорбированных макромолекул. Увеличение молекулярной массы одного из полимерных компонентов (ПБ) усиливает стерические препятствия, приводящие к экранированию активных центров адсорбента. Этим и объясняется меньшая скорость адсорбции и меньшие величины адсорбции ПБ из смеси (рис. 3–5), по сравнению с его бинарными растворами (рис. 2а–в).

Из полученных адсорбционных данных следует, что преимущественно адсорбирующимся компонентом для данной системы является полистирол. Это наблюдается как при всех концентрациях, так и при трех значениях молекулярной массы ПБ. В процессе установления адсорбционного равновесия при изучении кинетики адсорбции из смеси ПБ-ПС- CCl_4 -аэросил происходит непрерывное изменение конформаций адсорбированных макромолекул (табл. 2), которое обеспечивает постепенное связывание с поверхностью компонента, адсорбирующегося в большей степени – ПС.

Преимущественную адсорбцию ПС из исследуемой нами смеси с ПБ, кроме представленных кинетических зависимостей (рис. 3–5), можно также оценить из анализа ИК-спектров в области валентных колебаний SiOH-групп аэросила с адсорбированными полимерами ($3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) (рис. 6). Для смеси ПБ-ПС при значениях молекулярной массы ПБ $3\,000$ и $50\,000$ (рис. 6, спектры 1, 2) было зарегистрировано адсорбционное взаимодействие каждого полимера, что крайне

важно для определения структуры адсорбционного нанослоя. Таких работ, в которых были бы представлены данные по адсорбции каждого компонента из их смеси, в литературе очень мало [15, 16]. Из анализа представленных на рис. 6 ИК-спектров видно, что полоса при 3588 см^{-1} соответствует адсорбционному взаимодействию ПС с активными центрами адсорбента, в то время как для ПБ в смеси характеристическая полоса 3455 см^{-1} . О преимущественной адсорбции ПС из смеси свидетельствует как относительная, так и интегральная интенсивность полосы (рис. 6).

С ростом молекулярной массы ПБ ($50\,000$) полоса, характеризующая адсорбционное взаимодействие ПБ, незначительно смещается в низкочастотную область 3454 см^{-1} (спектр 2), при дальнейшем увеличении молекулярной массы ($130\,000$) полоса слабо разрешена и находится на низкочастотном крыле полосы SiOH-групп, связанных с π - π замещенного ароматического кольца ПС (спектр 3), что не позволяет рассчитать адсорбционные характеристики для каждого из полимеров в их смеси. Поэтому при наибольшем значении молекулярной массы ПБ ($130\,000$) рассчитаны суммарные

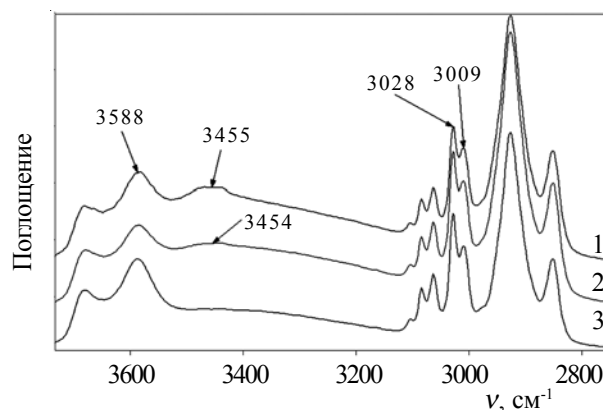


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции из смеси ПБ+ПС в области валентных колебаний SiOH-групп ПБ при ММ: $3 \cdot 10^3$ (1); $50 \cdot 10^3$ (2) и $130 \cdot 10^3$ (3)

значения энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции и степени заполнения поверхности, в то время как для меньших молекулярных масс ПБ (3 000 и 50 000) эти параметры были определены для каждого полимера в отдельности (табл. 2).

Исследуемые полимеры ПС и ПБ неполярны, характеризуются одним механизмом адсорбции, обусловленным дисперсионным взаимодействием. Несмотря на преимущественную адсорбцию ПС, энергия адсорбционного взаимодействия, характеризующая парное взаимодействие сегментов адсорбированных полимерных цепей с активными центрами адсорбента для ПБ, выше, чем для ПС (табл. 2). Однако теплота адсорбции, определяющая адсорбционное взаимодействие макромолекулы в целом, больше для ПС, чем для ПБ, что и определяет преимущественную адсорбцию ПС из смеси.

Из литературных данных [17, 18] и выполненных нами ранее исследований [19–21] следует, что преимущественная адсорбция одного из компонентов объясняется не только энергетическими факторами (энергией и теплотой адсорбции), но и зависит от гибкости (жесткости) полимерных цепей. Нами было показано, что при одинаковом родстве к адсорбенту предпочтительно адсорбируется более жесткоцепной компонент, поскольку его цепи при адсорбции теряют меньше энтропии, чем гибкоцепные макромолекулы. Следовательно, преимущественная адсорбция ПС объясняется еще и тем, что он является несколько более жесткоцепным компонентом ($\sigma_{\text{ПС}} = 2,4 > \sigma_{\text{ПБ}} = 1,7$).

Незначительное уменьшение энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции для ПБ и ПС в смеси связано с тем, что адсорбированные макромолекулы обоих полимеров, судя по значениям доли связанных сегментов (табл. 2), находятся в более свернутых конформациях по сравнению с бинарными растворами и, соответственно, имеют меньшее число контактов с активными центрами адсорбента. Эта зависимость усиливается с ростом молекулярной массы ПБ. Конформация полимерной цепи на поверхности зависит от стерических препятствий, которые возрастают с ростом молекулярной массы и приводят к ослаблению

сил притяжения между функциональными группами полимеров и SiOH-группами адсорбента, что и отражается, в конечном итоге, на значениях доли связанных сегментов и теплоты адсорбции (табл. 2). Величина доли связанных сегментов зависит от степени покрытия поверхности и составляет 0,30–0,15, при высокой степени покрытия 0,80–0,85. Изменение доли связанных сегментов во времени в зависимости от молекулярной массы ПБ показывает, что адсорбированные макромолекулы претерпевают структурные изменения по мере заполнения поверхности. С ростом степени покрытия поверхности происходит переход к более сжатому (свернутому) и вытянутому в объем раствора конформациям.

Заключение.

В настоящей работе была определена адсорбция каждого полимерного компонента из их смеси, что позволяет оценить их вклад в формирование адсорбционных нанослоев. Исследование кинетики их формирования в системе ПС-ПБ-CCl₄-аэросил показало, что при всех концентрациях полимерных растворов и трех значениях молекулярной массы одного из компонентов (ПБ), образуется адсорбционный нанослой мозаичной структуры с преобладающим содержанием ПС.

Данные по доле связанных сегментов дают представление о кинетике формирования смешанного адсорбционного нанослоя. Установлено, что при меньших значениях молекулярной массы ПБ, как при адсорбции из бинарных, так и тройных растворов, наблюдаются наибольшие значения энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции и толщины адсорбционного нанослоя.

Из представленных кинетических зависимостей адсорбции следует, что в процессе установления адсорбционного равновесия происходит самоорганизация полимерных молекул в адсорбционном слое.

Образование таких адсорбционных нанослоев на поверхности твердого тела является важным фактором, определяющим свойства многокомпонентных полимерных материалов.

Литература

1. Kaboto Moses T., Blum Frank D., Kulkeratiyut Suntree, Kulkeratiyut Suriyaphongse, Krisanangkura Piyawan. // J. Polym. Sci. B. -2008. – **46**, N 6. - P. 649-658.
2. Zhao J.C., Jiand S.C., Wang Q., Liu X.B., Ji M.L., Jiang B.Z. // Applied Surface Sci. - 2004. - **236**, N 1-4. - P. 131-140.
3. Fan Lixin, Degen Mike, Grupido Nick, Bendle Scott, Pennartz Paul. // Mater. Sci. and Eng. Part A. - 2010. – **528**, N 1. - P. 127-136.
4. Lipatov Yu.S., Todosiichuk T.T., Chornaya V.N. // Composite Interfaces - 1994. - **2**, N 1. - P. 53- 69.
5. Curthoys G., Davidov V.Ya., Kiselev A.V., Kiselev S. A., Kuznetsov B.V. // J. Colloid Interface Sci. - 1974. – **48**, N 1. - P. 58-72.
6. E. Dietz. // Makromol. Chem. 1976. - **177**. - S. 2113-2137.
7. Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // Полимер. журн. - 2013. – **35**, № 4. - С. 355-361.
8. Флир Г., Луклема Я. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. IV гл. Адсорбция полимеров. / Под. ред. Парфита Г., Рочестера К. - М.: Мир, 1986. - С. 182-260.
9. Seyrek Emek, Hierezuelo Josl, Sadeghpour Amin, Szilagyi Istvan, Borkovec Michal. // Phys. Chem. Chem.

- Phys. - 2011. – **13**, N 28. - P. 12716-12719.
10. Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N., Kato T., Yoshioka A. // *Macromolecules*. - 1988. - **21**. - P. 1059-1062.
11. Babak V.G., Boury F. // *Colloids Surf. Part A*. - 2004. – **243**, N 13. - P. 3580-3588.
12. Lipatov Y.S. Adsorption of polymers in mixed polymer systems. *Encyclopedia of surface and colloid sci.* - New York: Marsel Dekker, 2004. - P. 1-18.
13. Липатов Ю.С., Тодосійчук Т.Т., Чорная В.Н. // *Укр. хим. журн.* - 2005. – **71**, № 5. - С. 3-11.
14. Третьяков Д.Д. // *Успехи химии*. - 2003. – **72**, № 8. - С. 731-763.
15. Kawaguchi M., Aoki M., Takahashi A. // *Macromolecules* - 1983. – **16**, N 2. - P. 635-640.
16. Lipatov Yu.S., Chornaya V.N., Todosiichuk T.T., Menzheres G. Ya. // *J. Colloid Interface Sci.* - 2004. – **272**, N 2. - P. 281-287.
17. Sintes N., Sumithra K., Straude E. // *Macromolecules*. - 2001. – **34**, N 5. - P. 1352-1357.
18. Kramarenko E.Yu., Winkler R.G., Khalature P.G., Khoklov A.R., Reineker P. // *J. Chem. Phys.* - 1996. – **104**, № 12. - P. 4806-4814.
19. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Todosiichuk T.T., Menzheres G. Ya., Maslak Yu.V. // *Colloids and Surfaces. Part A: Physicochem. Eng. Aspects* - 2007. – **299**, N 1-3. - P. 239-246.
20. Chornaya V.N., Todosiichuk T.T., Menzheres G. Ya., Lipatov Y.S., Maslak Yu.V. // *Colloids and Surfaces. Part A: Physicochem. Eng. Aspects* - 2008. – **318**, N 1-3. - P. 53-61.
21. Чорная В.Н., Тодосійчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. - 2009. – **51**, № 7. - С. 1155-1164.

Поступила в редакцию 21 мая 2014 г.

Вплив молекулярної маси на формування наночарів при адсорбції із суміші неполярних полімерів

В.М. Чорна, Г.Я. Менжерес, Т.Т. Тодосійчук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом ІЧ-спектроскопії вивчена кінетика адсорбції з розчинів сумішей полімерів при зміні молекулярної маси одного з полімерних компонентів. Показано, що при збільшенні довжини полімерного ланцюга величини адсорбції, енергії адсорбційної взаємодії, теплоти адсорбції зменшуються, що свідчить про погіршення спорідненості макромолекул до поверхні адсорбенту зі зростанням молекулярної маси. На ІЧ-спектрах, в області валентних коливань гідроксильних груп адсорбенту (аеросилу), зареєстрована адсорбційна взаємодія кожного компонента суміші, інтенсивність якої послаблюється зі збільшенням молекулярної маси.

Ключові слова: кінетика адсорбції, розчини сумішей полімерів, молекулярна маса, адсорбційні наночарі.

The effect of molecular weight on the kinetics of nanolayers formation under adsorption of the mixtures of nonpolar polymers

V.N. Chornaya, G.Y. Menzheres, T.T. Todosiichuk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Kinetics of adsorption from the solutions of nonpolar polymer mixtures was studied by IR-spectroscopy under the changing of molecular weight of the polymer components. It was shown that value of adsorption, energy of adsorption interaction, and heat of adsorption decreases with the increasing of polymer chain length, which indicates a deterioration of adsorbent macromolecules affinity to the surface with the increasing of their molecular weight. The separate adsorptive interactions were registered in the IR spectra for each mixture component in the region of valence vibrations of the hydroxyl groups of adsorbent (aerosil). The intensity of these interactions diminishes with the increasing of the molecular weight.

Keywords: adsorption kinetics, solutions of polymer mixtures, molecular weight, adsorption nanolayers.