

УДК 541.183.2:532.64

## Конформация линейных полимерных цепей в межфазном слое жидкость–твердое тело и изотерма адсорбции

Ю.Г. Медведевских, Г.И. Хованец

Отделение физикохимии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко НАН Украины  
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

*На основе статистики самонепересекающихся блужданий получены выражения для радиусов и свободных энергий конформации полимерных цепей в адсорбционных разбавленном и концентрированном слоях. Свободная энергия конформации включена в определение химического потенциала полимерной цепи в растворе и адсорбционном слое. Получено общее выражение для изотермы адсорбции, которое содержит изменение свободной энергии конформации при переходе цепи из раствора в адсорбционный слой. Проанализированы ее частные варианты, которые дают правильное описание типичных экспериментально наблюдаемых изотерм адсорбции.*

**Ключевые слова:** изотерма адсорбции, конформация полимерных цепей, свободная энергия.

### Введение.

Адсорбция полимерных молекул на границе раздела жидкой и твердой фаз существенно изменяет энергию и энтропию межфазного взаимодействия. Поэтому она широко используется во многих практических приложениях, в частности, для улучшения свойств композитных материалов путем функционализации поверхности наполнителя, стабилизации наночастиц в растворах [1–3] и придания свойства биологической совместимости искусственным органам в медицине [4]. Научный интерес к проблеме адсорбции полимеров определяется также разнообразием факторов, способных влиять на ее равновесную величину и динамику: наличие, число и природа функциональных групп в молекуле полимера, ее длина  $N$  и конформация, термодинамическое качество растворителя и природа адсорбционных (активных) центров поверхности твердого тела.

Согласно ранней модели адсорбции отдельной молекулы полимера на поверхности адсорбента [5–9], полимерные цепи, имеющие конформацию клубков в растворе, распрямляются и образуют плоский, хотя и „диффузный”, т.е. с петлями и хвостами, слой толщиной  $h$ , значительно меньшей конформационного радиуса  $R_g$  клубка Флори в растворе:  $h \ll R_g$ . Существенным аргументом в пользу этой модели является то, что она предполагает значительную энергию лэнгмюровского взаимодействия активных центров адсорбента с большим числом звеньев цепи. Исследования методом ИК-спектроскопии [10, 11], казалось бы, подтверждают этот факт, указывая на большую долю (от 0,2 до ~ 1,0) связанных с активными центрами мономерных звеньев цепи.

Однако современные экспериментальные методы, в частности эллисометрии и нейтронного отражения [12], дают значения толщины адсорбционного слоя  $h$ , близкими к размерам клубка Флори в растворе ( $h \approx R_g$ ), что указывает на объемный характер адсорбции полимера, а не плоский.

Эти и другие экспериментальные факты были подвергнуты теоретическому анализу методами самосогласованного поля и скейлинга [13–17]. Результаты анализа можно свести к следующей упрощенной модели: в рыхлом адсорбционном слое (расстояние между центрами адсорбционных молекул  $l \geq 2R_g$ ) полимерная цепь находится практически в том же конформационном состоянии, что и в растворе; в плотном адсорбционном слое ( $l < 2R_g$ ) взаимодействие между адсорбированными цепями сжимает полимерные клубки в плоскости адсорбции и растягивает их в форме цепи блоков [16], цилиндров [13] или эллипсоидов вращения [18] по нормали к поверхности.

В данной работе мы будем исходить из представления об объемной форме адсорбции полимерных цепей, полагая, что „якорная” посадка полимерной цепи на поверхность адсорбента реализуется малым числом  $z$  ( $z \ll N$ , где  $N$  – общее число звеньев полимерной цепи) концевых звеньев, образующих лэнгмюровскую связь с активными центрами адсорбента. Хотя данная модель, как уже было отмечено, подробно проанализирована методами самосогласованного поля и скейлинга, она не получила своего термодинамического развития.

В данном случае термодинамический анализ адсорбции полимерных цепей будет опираться на полный учет

свободной энергии конформации полимерных цепей в растворе и адсорбционном слое. Понятия рыхлый и плотный адсорбционные слои заменяем на термодинамически более определенные понятия разбавленный и концентрированный адсорбционные слои.

**Конформация и свободная энергия конформации линейных полимерных цепей в адсорбционном слое.**

**Разбавленный адсорбционный слой.**

Равновесное конформационное состояние и его свободную энергию линейных полимерных цепей в адсорбционном слое определим, исходя из их соответствующих характеристик в разбавленном растворе, в котором  $\rho \leq \rho^*$ , где  $\rho$  и  $\rho^*$  – плотность и критическая плотность раствора по полимеру, соответствующая началу перекрывания конформационных объемов полимерных цепей.

Статистика самонепересекающихся блужданий (СНБ) [19] для разбавленного раствора определяет плотность распределения  $\omega(x, N)$  конца цепи от ее начала в  $d$ -мерном метрическом пространстве выражением:

$$\omega(x, N) = \exp \left\{ -\frac{a^d N^2}{\prod_i x_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right\}, \quad i = 1, d. \quad (1)$$

Здесь:  $a$  – линейный размер звена цепи,  $x_i$  – смещение конца цепи от его начала вдоль  $i$ -го направления;  $\sigma_i$  – среднеквадратические отклонения гауссовой части распределения (1), связанные соотношением:

$$\sum_i \sigma_i^2 = a^2 N d, \quad \text{где } i = 1, d. \quad (2)$$

Из всех возможных состояний полимерной цепи выберем наиболее вероятные или термодинамически равновесные по условию:

$$\partial \omega(x, N) / \partial x_i = 0 \quad \text{при } x_i = X_i. \quad (3)$$

Это приводит к определению равновесных полуосей конформационного эллипсоида полимерной цепи в реальном растворе:

$$X_i = \sigma_i (a^d N^2 / \prod_i \sigma_i)^{1/(d+2)}. \quad (4)$$

В идеальном растворе все направления блуждания конца цепи равновероятны, что приводит к условию, вытекающему из (2):

$$\sigma_i^2 = \sigma_0^2 = a^2 N. \quad (5)$$

Комбинируя (4) и (5), находим конформационный радиус полимерной цепи в идеальном растворе или радиус недеформированного клубка Флори:

$$R_f = a N^{3/(d+2)}. \quad (6)$$

В реальном растворе клубок Флори деформируется в эллипсоид вращения, сжатый или вытянутый вдоль оси, соединяющей начало и конец цепи. Полуоси  $X_i$  конформационного эллипсоида можно выразить через  $R_f$  и кратности  $\lambda_i$  линейной деформации:

$$X_i = R_f \lambda_i. \quad (7)$$

Следовательно, конформационный объем в реальном

растворе определяется соотношением:

$$\prod_i X_i = R_f^d \prod_i \lambda_i, \quad (8)$$

в котором  $\prod_i \lambda_i = \lambda_v$  является кратностью объемной деформации.

Кратности линейной и объемной деформации не произвольны и связаны соотношением [19]

$$\sum_i \lambda_i^2 = d / \lambda_v. \quad (9)$$

Как показывает анализ [19], при любых деформациях клубка Флори конформационный объем уменьшается  $\prod_i X_i < R_f^d$ , поэтому  $\lambda_v < 1$ . Таким образом, в общем случае  $\lambda_n \leq 1$ , причем знак „=“ относится к идеальному раствору, знак „<“ – к реальному.

Энтропию ( $S$ ) и свободную энергию ( $F$ ) равновесного конформационного состояния полимерной цепи определяли выражениями:

$$S = k \ln \omega(x, N), \quad F = -k T \ln \omega(x, N) \quad \text{при } x_i = X_i. \quad (10)$$

Из определения (10) и выражений (1) и (7) для реального раствора следует

$$F = \frac{d+2}{2} k T \left( \frac{R_f}{\sigma_0} \right)^2 / \lambda_v, \quad (11)$$

для идеального –  $\lambda_v = 1$ .

Здесь:

$$(R_f / \sigma_0)^2 = N^{(4-d)/(d+2)}. \quad (12)$$

Согласно сформулированным выше исходным положениям, плотность распределения  $\omega_s(x, N)$  конца линейной полимерной цепи от ее начала в адсорбционном слое может быть записана в той же форме (1), но с поправкой на то, что в силу наличия отражающей поверхности половина  $d$ -мерного объема становится недоступной для смещений  $x_i$  конца цепи. Поэтому выражение для  $\omega_s(x, N)$  получим из (1) подстановкой

$\prod_i x_i / 2$  вместо  $\prod_i x_i$ . Таким образом, получим:

$$\omega_s(x, N) = \exp \left\{ -\frac{2a^d N^2}{\prod_i x_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right\}. \quad (13)$$

Используя условия (5), находим равновесные значения  $X_{si}$  полуосей конформационного эллипсоида полимерной цепи в реальном адсорбционном слое:

$$X_{si} = \sigma_i \left( 2a^d N / \prod_i \sigma_i \right)^{1/(d+2)}. \quad (14)$$

Для идеального адсорбционного слоя по условию (5) имеем:

$$R_s = a N^{3/(d+2)} 2^{1/(d+2)}. \quad (15)$$

Таким образом, в адсорбционном слое конформационный радиус полимерной цепи даже больше, чем в растворе:  $R_s = R_f 2^{1/(d+2)}$ . Это связано с тем, что

требование отсутствия самопересечения траекторий блуждания при недоступности объема под отражающей поверхностью приводит к захвату большего объема над отражающей поверхностью.

Из определения (10) с учетом (7), (8), (14) и (15) получим выражения для свободной энергии ( $F_s$ ) равновесной конформации полимерной цепи в реальном адсорбционном слое:

$$F_s = \frac{d+2}{2} kT \left( \frac{R_s}{\sigma_0} \right)^2 / \lambda_{sv} \quad (16)$$

и идеальном при  $\lambda_{sv} = 1$ .

Здесь  $\lambda_{sv} = \prod_i \lambda_{si}$  – кратность объемной деформации конформационного объема в реальном адсорбционном слое, связанная с кратностями линейных деформаций  $\lambda_{si}$  соотношением, аналогичным (9).

Из соотношения (6) и (9) следует:

$$(R_s/s_0)^2 = (R/s_0)^2 2^{2/(d+2)}. \quad (17)$$

### Концентрированный адсорбционный слой.

Как и ранее, обсуждение начнем с концентрированного раствора, в котором по условию  $\rho \geq \rho^*$  конформационные объемы полимерных цепей перекрываются. Поэтому объектом статистики СНБ в этом случае является некоторый объем  $d$ -мерного пространства, в котором представлены  $m$  переплетенных между собой полимерных цепей. Из анализа [20] следует, что плотность распределения конца относительно начала для любой произвольно выбранной из  $m$ -клубка полимерной цепи будет определяться выражением:

$$\omega(x, m, N) = \exp \left\{ -\frac{a^d m N^2}{\prod_i x_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right\}. \quad (18)$$

Отсюда по аналогичному условию (3) находим равновесные полуоси конформационного эллипсоида в реальном концентрированном растворе:

$$X_{mi} = \sigma_i \left( a^d m N^2 / \prod_i \sigma_i \right)^{1/(d+2)} \quad (19)$$

и по условию (5) конформационный радиус любой произвольной цепи и  $m$ -клубка в целом в идеальном концентрированном растворе:

$$R_m = a N^{3/(d+2)} m^{1/(d+2)}. \quad (20)$$

При этом снова можно записать:

$$X_{mi} = R_m \lambda_i, \quad (21)$$

$$\prod_i X_{mi} = R_m^d \lambda_v, \quad (22)$$

где:  $\lambda_v = \prod_i \lambda_i$  – кратность объемной деформации  $m$ -клубка. Значения  $\lambda_i$  и  $\lambda_v$  попрежнему связаны соотношением (9).

Из определения (10) после подстановки в (18) равновесных значений  $x_i = X_{mi}$  по (19) с учетом (21) и (22) получим выражение для  $F_m$  любой произвольной цепи

в  $m$ -клубке в концентрированном растворе: реальном

$$F_m = \frac{d+2}{2} kT \left( \frac{R_m}{\sigma_0} \right)^2 / \lambda_v \quad (23)$$

и идеальном при  $\lambda_v = 1$ .

Здесь, согласно (20):

$$(R_m/\sigma_0)^2 = (R/\sigma_0)^2 m^{2/(d+2)}. \quad (24)$$

Перенесем полученные соотношения в концентрированный адсорбционный слой. Из соображений, изложенных выше, плотность распределения в концентрированном адсорбционном слое принимает вид:

$$\omega_s(x, m_s, N) = \exp \left\{ -\frac{a^d 2m_s N^2}{\prod_i x_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right\}. \quad (25)$$

Следовательно, для реального концентрированного адсорбционного слоя имеем:

$$X_{smi} = \sigma_i \left( a^d 2m_s N^2 / \prod_i \sigma_i \right)^{1/(d+2)}, \quad (26)$$

для идеального:

$$R_{sm} = a N^{3/(d+2)} (2m_s)^{1/(d+2)}. \quad (27)$$

Здесь:  $m_s$  – число цепей в  $m_s$ -клубке адсорбционного слоя.

Свободная энергия конформации любой произвольной цепи в  $m_s$ -клубке в концентрированном адсорбционном слое определяется выражениями: для реального

$$F_{sm} = \frac{d+2}{2} kT (R_{sm}/\sigma_0)^2 / \lambda_{sv}, \quad (28)$$

для идеального при  $\lambda_{sv} = 1$ , где снова  $\lambda_{sv} = \prod_i \lambda_{si}$  – кратность объемной деформации  $m_s$ -клубка в реальном концентрированном адсорбционном слое.

Из сопоставления (28) и (6) следует:

$$(R_{sm}/\sigma_0)^2 = (R/\sigma_0)^2 (2m_s)^{2/(d+2)}. \quad (29)$$

Значения  $m$  и  $m_s$  зависят от концентрации полимера в растворе и адсорбционном слое соответственно. Установим их зависимость от плотности по полимеру раствора ( $\rho$ ) и адсорбционного слоя ( $\rho_s$ ). В концентрированных растворе и адсорбционном слое плотность по полимеру в конформационных объемах  $m$ - и  $m_s$ -клубка та же самая, что и во всем объеме раствора и во всем объеме адсорбционного слоя. Поэтому:

$$\rho = M_0 m N / N_A R_m^d; \quad \rho_s = M_0 2m_s N / N_A R_{sm}^d. \quad (30)$$

Здесь:  $M_0$  – молярная масса звена цепи. В последнем выражении (30) число 2 появилось, чтобы учесть, что при наличии отражающей поверхности конформационный объем полимерной цепи в адсорбционном слое равен:  $R_{sm}^d/2$ .

При значении  $m = 1$  имеем  $R_m = R_f$ , а  $\rho = \rho^*$  – критической концентрации полимерных цепей в растворе, соответствующей началу перекрывания их конформационных объемов:

$$\rho^* = M_0 N / N_A R_f^d. \quad (31)$$

Аналогично, при  $m_s = 1$  имеем  $R_{sm} = R_s$ , а  $\rho_s = \rho_s^*$ , где:

$$\rho_s^* = M_0 2N / N_A R_s^d, \quad (32)$$

Из сопоставления (30), (31) и (32) с учетом выражений для  $R_p$ ,  $R_m$ ,  $R_s$  и  $R_{sm}$  по (6), (20), (15) и (27) находим:

$$m^{2/(d+2)} = \rho / \rho^*, \quad m_s^{2/(d+2)} = \rho_s / \rho_s^*. \quad (33)$$

Критические концентрации начала перекрытия конформационных объемов полимерных цепей в растворе  $\rho^*$  и адсорбционном слое  $\rho_s^*$  можно выразить в форме явной зависимости от длины цепи:

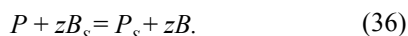
$$\rho^* = \rho_0 N^{2(1-d)/(d+2)}, \quad \rho_s^* = \rho_0 N^{2(1-d)/(d+2)} 2^{2/(d+2)}, \quad (34)$$

$$\rho_0 = M_0 / N_A a^d. \quad (35)$$

### Изотерма адсорбции полимерных цепей.

#### Общий вид изотермы адсорбции.

При адсорбции полимерных цепей из раствора происходит вытеснение молекул растворителя из активных центров адсорбента, поэтому процесс адсорбции можно рассматривать как квазихимическую реакцию вида [3]:



Здесь:  $P$  и  $B$ ,  $P_s$  и  $B_s$  – полимер и молекула растворителя в растворе и адсорбционном слое соответственно.

Химические потенциалы полимерных цепей в растворе ( $\mu_p$ ) и адсорбционном слое ( $\mu_{ps}$ ) определим с учетом их свободной энергии конформации выражениями:

$$\mu_p = \mu_p^0 + kT \ln \frac{\rho}{\rho^*} + F, \quad (37)$$

$$\mu_{ps} = \mu_{ps}^0 + kT \ln \frac{\rho_s}{\rho_s^*} + F_s. \quad (38)$$

Как видно, значения  $\mu_p^0$  и  $\mu_{ps}^0$  определены выбором стандартных состояний раствора при  $\rho = \rho^*$  и адсорбционного слоя при  $\rho_s = \rho_s^*$ .

Будем далее полагать, что даже в концентрированных растворе и адсорбционном слое по условиям  $\rho > \rho^*$  и  $\rho_s > \rho_s^*$  мольная доля растворителя значительно больше мольной доли полимерных цепей. Поэтому, учитывая также положение  $z \ll N$ , можно принять, что при адсорбции полимера изменение мольной доли молекул растворителя в растворе и адсорбционном слое будет малым и им можно пренебречь. Поэтому химические потенциалы растворителя в растворе и адсорбционном слое определим выражениями:

$$\mu_B \cong \mu_B^0, \quad \mu_{Bs} \cong \mu_{Bs}^0, \quad (39)$$

где:  $\mu_B^0$  и  $\mu_{Bs}^0$  – стандартные химические потенциалы растворителя в растворе и адсорбционном слое.

Условие химического равновесия (36) запишем в виде:

$$\mu_{ps} - \mu_p + z\mu_B^0 - z\mu_{Bs}^0 = 0. \quad (40)$$

Обозначим:

$$-(\mu_{ps}^0 - \mu_p^0) / z = kT \ln K_p, \quad -(\mu_{Bs}^0 - \mu_B^0) = kT \ln K_B, \quad (41)$$

где:  $K_p$  и  $K_B$  – константы равновесия лэнгмюровского взаимодействия полимерной цепи и молекулы

растворителя с одним активным центром адсорбента соответственно.

Отсюда следует, что константа равновесия ( $K$ ) вытеснительной адсорбции полимера по (36) будет равна:

$$K = (K_p / K_B)^z. \quad (42)$$

Используя определения (41), (42) и выражения (37) и (39) в (40) получим общий вид изотермы адсорбции полимерных цепей:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp\{-\Delta F / kT\}, \quad (43)$$

где:  $\Delta F = F_s - F$  – изменение свободной энергии конформации полимерной цепи при переходе ее из раствора в адсорбционный слой.

Поскольку значение  $\Delta F$  может зависеть от соотношения концентраций полимера в растворе и адсорбционном слое при  $\rho \geq \rho^*$  и  $\rho_s \geq \rho_s^*$ , общее выражение (43) может наполняться существенно различным содержанием.

Анализ частных форм изотерм адсорбции проведем в приближении идеальности раствора и адсорбционного слоя. Особенности адсорбции полимера из реального раствора обсудим на качественном уровне.

#### Частные формы изотермы адсорбции.

**Сильное сродство полимера к активным центрам адсорбента:**  $K \gg 1$ .

**- Раствор и адсорбционный слой являются разбавленными по условию  $\rho / \rho^* \leq 1$  и  $\rho_s / \rho_s^* \leq 1$ .**

В этом варианте изменение свободной энергии конформации при переходе полимерной цепи из раствора в адсорбционный слой определяется выражениями (16) и (23), которые позволяют, с учетом (12) для реального  $d = 3$  пространства записать:

$$\Delta F = \frac{5}{2} kTN^{1/5} (2^{2/5} - 1). \quad (44)$$

Следовательно, изотерма адсорбции принимает следующий вид:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp\left\{-\frac{5}{2} N^{1/5} (2^{2/5} - 1)\right\}. \quad (45)$$

Это выражение описывает начальный линейный участок зависимости  $\rho_s / \rho_s^*$  от  $\rho / \rho^*$ , как это проиллюстрировано на рис. 1 а и б при трех значениях  $K$  и двух значениях  $N$ . Как видно, при  $K \gg 1$  соотношение  $\rho_s / \rho_s^*$  достигает значения, равного единице, раньше чем соотношение  $\rho / \rho^*$ . Поэтому следующий участок изотермы адсорбции характеризуется условием:

**- Раствор является разбавленным  $\rho / \rho^* \leq 1$ , адсорбционный слой – концентрированным  $\rho_s / \rho_s^* \geq 1$ .**

В данном варианте свободная энергия конформации полимерной цепи в растворе определяется выражением (11), в адсорбционном слое – выражением (28) с учетом (33). Комбинируя их, получим:



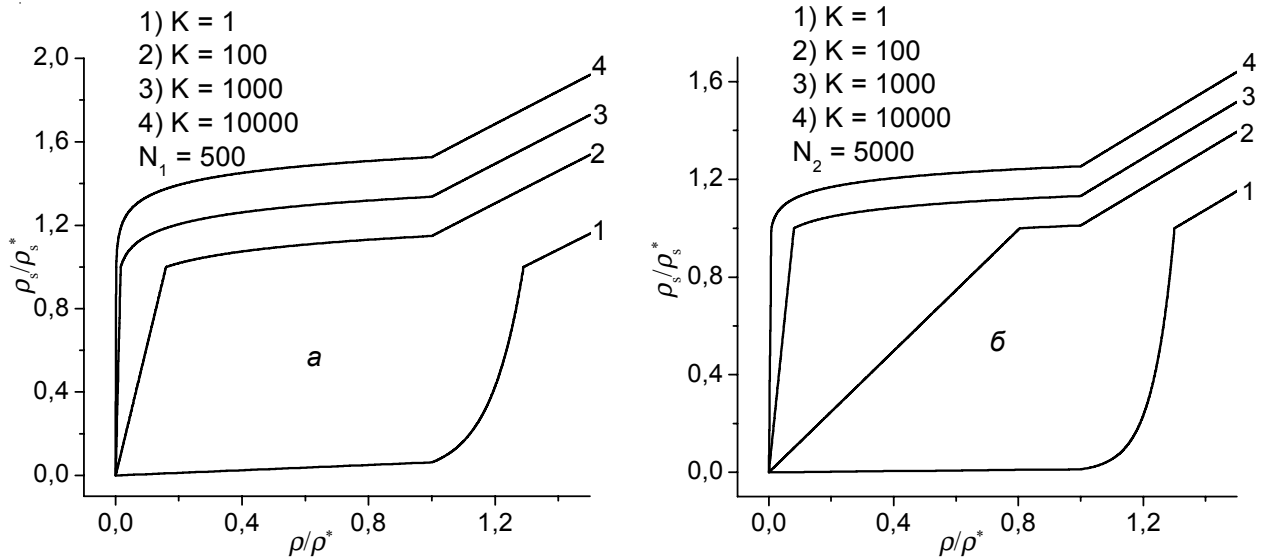


Рис. 1. Расчетные изотермы адсорбции линейных полимерных цепей в координатах  $\rho_s/\rho_s^* - \rho/\rho^*$  при значениях  $K$ : 1 (1); 100 (2); 1000 (3); 10000 (4) и  $N_1=500$ ,  $N_2 = 5000$

$$\Delta F = \frac{d+2}{2} kT (R_f/\sigma_0)^2 \left( 2^{2/(d+2)} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} - 1 \right). \quad (46)$$

Изотерма адсорбции принимает вид:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp \left\{ -\frac{5}{2} N^{1/5} \left( 2^{2/5} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} - 1 \right) \right\}. \quad (47)$$

Как видно из (46) и (47), при переходе полимерной цепи из разбавленного раствора в концентрированный адсорбционный слой с ростом  $\rho_s/\rho_s^*$  резко увеличивается величина  $\Delta F$ , что создает сильный, противодействующий дальнейшей адсорбции, эффект. Поэтому второй участок изотермы адсорбции характеризуется значительным замедлением роста величины адсорбции с увеличением концентрации полимера в растворе и создает видимость выхода на плато (рис. 1). Определяемая по этому квазиплато величина адсорбции  $\rho_s$  незначительно больше  $\rho_s^*$  и слабо зависит от константы  $K$  равновесия вытеснительной адсорбции: так при переходе от кривой 2 к кривой 4 на рис. 1 константа  $K$  увеличивается на два порядка, тогда как величина адсорбции на  $\sim 20\%$ . С ростом длины цепи ( $N$ ) величина адсорбции на квазиплато уменьшается.

Данный участок изотермы адсорбции продолжается до значения  $\rho/\rho^*=1$ . Таким образом, следующий третий участок изотермы адсорбции характеризуется переходом полимерных цепей из концентрированного раствора в концентрированный адсорбционный слой.

**- Концентрированные раствор и адсорбционный слой:  $\rho/\rho^* \geq 1$  и  $\rho_s/\rho_s^* \geq 1$ .**

Согласно предыдущему анализу в данном варианте  $\Delta F$  определяется выражениями (23), (28), которое с учетом (33) можно записать в виде:

$$\Delta F = \frac{d+2}{2} kT (R_f/\sigma_0)^2 \left( 2^{2/(d+2)} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} - \frac{\rho}{\rho^*} \right). \quad (48)$$

Отсюда следует:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp \left\{ -\frac{5}{2} N^{1/5} \left( 2^{2/5} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} - \frac{\rho}{\rho^*} \right) \right\}. \quad (49)$$

Таким образом, при переходе в область концентрированного раствора, как это проиллюстрировано численными расчетами на рис. 1, адсорбция полимера резко возрастает, образуя третий, практически линейный участок изотермы адсорбции. Сопоставляя эти участки при различных константах равновесия  $K$  вытеснительной адсорбции (кривые 2–4), можно снова отметить, что главным фактором, определяющим темп изменения адсорбции на этом участке, является не константа  $K$ , а изменение свободной энергии конформации.

Расчетные изотермы адсорбции (кривые 2–4 на рис. 1) являются типичными при значительном средстве полимера к адсорбенту. Рассмотрим, однако, вид изотермы адсорбции с относительно слабым средством полимера к адсорбенту.

**Слабое средство полимера к адсорбенту по условию  $K \leq 1$ .**

В этом случае также возможны некоторые предыдущие варианты, но в иной последовательности и в новом качестве.

**- Разбавленные раствор и адсорбционный слой:  $\rho/\rho^* \leq 1$  и  $\rho_s/\rho_s^* \leq 1$ .**

В данном концентрационном интервале изменение свободной энергии конформации  $\Delta F$  описывается выражением (44), а изотерма адсорбции – выражением (45). Следовательно, данный участок изотермы адсорбции является линейным, но с очень малым углом

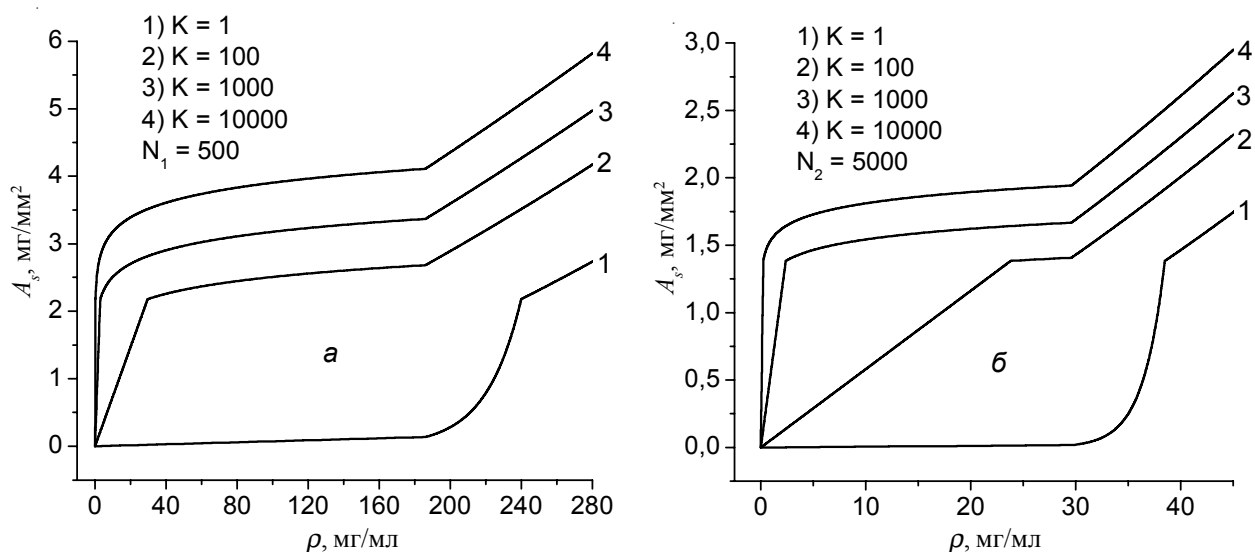


Рис. 2. Расчетные изотермы адсорбции линейных полимерных цепей в координатах  $A_s - c$  при значениях  $K$ : 1 (1); 100 (2); 1000 (3); 10000 (4) и  $N_1 = 500, N_2 = 5000$

наклона (рис. 1, кривая 1 при  $K = 1$ ), что может не позволить его экспериментальное обнаружение. Как видно, при малых значениях  $K$  критическая концентрация полимера достигается раньше в растворе, чем в адсорбционном слое. Поэтому второй участок изотермы адсорбции характеризуется условием:

**- Концентрированный раствор и разбавленный адсорбционный слой:  $\rho/\rho^* \geq 1$  и  $\rho_s/\rho_s^* \leq 1$ .**

В этом варианте выражение для  $\Delta F$  адсорбции полимера получим комбинацией выражений (16), (23), (24) с учетом (33):

$$\Delta F = \frac{d+2}{2} kT \left( R_f / \sigma_0 \right)^2 \left( 2^{2/(d+2)} - \frac{\rho}{\rho^*} \right). \quad (50)$$

Отсюда следует:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp \left\{ -\frac{5}{2} N^{1/5} \left( 2^{2/5} - \frac{\rho}{\rho^*} \right) \right\}. \quad (51)$$

Согласно (50) и (51), в данном концентрационном интервале  $\rho/\rho^* \geq 1$  и  $\rho_s/\rho_s^* \leq 1$  вплоть до значения  $\rho_s/\rho_s^* = 1$ , с ростом концентрации полимера в растворе  $\Delta F$  уменьшается, что резко, почти экспоненциально увеличивает адсорбцию полимера (рис. 1, кривая 1). При достижении критической концентрации полимера в адсорбционном слое начинается третий участок изотермы адсорбции, соответствующий условию  $\rho/\rho^* \geq 1, \rho_s/\rho_s^* \geq 1$ . Он полностью аналогичен рассмотренному выше и описывается тем же выражением (49), но при малых значениях  $K$ . При этом, сравнивая приведенные на рис. 1 изотермы адсорбции (кривые 1–4), снова можно отметить, что на третьем участке изотермы скорость роста адсорбции, т.е.  $d\rho_s/d\rho$ , практически одинакова, несмотря на различие констант  $K$  на 4 порядка.

#### Заключение.

Обычно экспериментальные значения адсорбции

полимера описывают не в координатах  $\rho_s/\rho_s^* - \rho/\rho^*$ , а в координатах  $A_s - c$ , где  $A_s$  – масса адсорбированного полимера, отнесенная к единице поверхности адсорбента. Установим связь между  $A_s$  и  $\rho_s$ . Так как  $A_s = \text{масса} / s, \rho_s = \text{масса} / sR_s$ , где  $s$  – величина поверхности адсорбента, для разбавленного адсорбционного слоя имеем:

$$A_s = \rho_s R_s \text{ при } \rho/\rho_s^* \leq 1. \quad (52)$$

В концентрированном адсорбционном слое:

$$A_s = \rho_s R_{sm} \text{ при } \rho/\rho_s^* \geq 1. \quad (53)$$

Критическая величина адсорбции  $A_s^*$ , соответствующая началу перекрывания конформационных объемов полимерных цепей в адсорбционном слое, будет равна:

$$A_s^* = \rho_s^* R_s. \quad (54)$$

Воспользовавшись соотношениями (34), (35) и (15), получим явную форму зависимости  $A_s^*$  от свойств полимерной цепи:

$$A_s^* = 2^{3/5} \frac{M_0}{N_A a^2} N^{-1/5}. \quad (55)$$

Вид расчетных изотерм адсорбции в координатах  $A_s - \rho$  показан на рис. 2. Они сохраняют те же особенности, что и приведенные на рис. 1.

Сопоставляя эти расчетные изотермы адсорбции с экспериментальными, дополнительно отметим:

- С ростом длины цепи  $N$  работа, т.е. величина  $\Delta F$ , переноса полимерной цепи из раствора в адсорбционный слой увеличивается, а величина адсорбции уменьшается, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными эллипсометрическими методами на идеально гладких поверхностях адсорбента.

- Многочисленные экспериментальные данные указывают, что с ростом жесткости полимерных цепей и с ухудшением термодинамического качества

растворителя адсорбция полимера увеличивается. Мы объединяем эти варианты, сопоставляя адсорбцию полимера из идеального и реального растворов, ограничиваясь конкретно областью квазиплато, в которой при  $K \gg 1$  раствор является еще разбавленным, а адсорбционный слой – концентрированным.

В этом варианте для оценки  $\Delta F$  нужно воспользоваться выражением (28) для  $F_{sm}$  реального концентрированного адсорбционного слоя и выражением (11) для  $F$  реального разбавленного раствора. Объединяя их, с учетом общего выражения (43), находим:

$$\frac{\rho_s}{\rho_s^*} = K \frac{\rho}{\rho^*} \exp \left\{ -\frac{5}{2} N^{1/5} \left( 2^{2/5} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} / \lambda_{sv} - \frac{1}{\lambda_v} \right) \right\}. \quad (56)$$

Таким образом, эффекты, связанные с понятиями

жесткость полимерной цепи и термодинамическое качество растворителя можно численно оценивать через кратность объемной деформации  $\lambda_v \leq 1$ . Указанные эффекты проявляются в адсорбционном слое слабее, чем в растворе, во-первых, потому что конформационный объем в адсорбционном слое, равный  $R_s^{d/2}$ , меньше, чем в растворе. Это увеличивает упругие свойства конформационного объема полимерной цепи, соответственно увеличивает работу деформации. Кроме того, концентрированный адсорбционный слой, соответствующий квазиплато на изотерме адсорбции, более близок к идеальному, чем разбавленный реальный раствор. Поэтому при прочих равных условиях  $\lambda_{sv} > \lambda_v$ . Это означает, что адсорбция полимера из реального раствора больше, чем из идеального.

## Литература

1. *Napper D.H.* Polymeric Stabilization of Colloid Dispersions. – London: Academic Press, 1983. – 487 p.
2. Adhesion and Adsorption of Polymers / Ed. *Lee L.H.* – New York: Plenum Press, 1980.
3. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* // Адсорбция полимеров. – Киев: Наук. думка, 1972. – 214 с.
4. *Ruckenstein E., Chang D.B.* // J. Colloid Interface Sci. – 1988. – **123**. – P. 170.
5. *Jenkel E., Rumbach B.* // Z. Electrochem. – 1951. – **55**. – P. 612.
6. *Hoeve C.A.J.* // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**. – P. 1505.
7. *Silberberg A.* // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**. – P. 2835.
8. *Roe R.J.* // J. Chem. Phys. – 1974. – **60**. – P. 4192.
9. *Schentjens J.M.H.M., Flier G.J.* // J. Phys. Chem.. – 1980. – **84**. – P. 178.
10. *Kawaguchi M., Yamagiwa S., Takahachi A., Kato T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – 86, № 9. – P. 1383.
11. *Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я., Коновалюк В.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2009. – **51**, № 7. – С. 1155.
12. *Taunton H.J., Toprakcibylu C., Fetters L.J., Klein J.* // Macromolecules. – 1990. – **23**, № 2. – P. 571.
13. *Alexander S.* // Le J. de Physique. – 1977. – **38**. – P. 983.
14. *Marques C.M., Joanny J.F.* // Macromolecules. – 1989. – **22**, № 3. – P. 1454.
15. *Ligoure C., Leibler L.* // Le J. de Physique. – 1990. – **51**, № 12. – P. 1313.
16. *De Gennes P.G.* // Macromolecules. – 1980. – **13**, № 5. – P. 1069.
17. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. – 1988. – **21**, № 5. – P. 2610.
18. *Jones R.A.L., Norton L.J., Shull K.L. et al.* // Macromolecules. – 1992. – **25**, № 2. – P. 2359.
19. *Medvedevskikh Yu.G.* // Condensed Matter Physics. – 2001. – **4**, № 2 (26). – P. 209.
20. *Medvedevskikh Yu.G.* // J. Appl. Pol. Sci. – 2008. – **109**, № 4. – P. 2472.
21. *Medvedevskikh Yu.G.* // in. Conformation of Macromolecules / Ed. *Yu.G. Medvedevskikh, S.A. Voronov, G.E. Zaikov.* – Nova Science Publishers. In.: New York, 2007. – P. 35.

Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.

## Конформація лінійних полімерних ланцюгів у міжфазному шарі рідина–тверде тіло і ізотерма адсорбції

*Ю.Г. Медведевських, Г.И. Хованець*

Відділення фізикохімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

*На основі статистики блукань, що самонеперетинаються, отримані вирази для радіусів і вільних енергій конформації полімерних ланцюгів в адсорбційних розведеному і концентрованому шарах. Вільна енергія конформації включена у визначення хімічного потенціалу полімерного ланцюга в розчині та адсорбційному шарі. Отримано загальний вираз для ізотерми адсорбції, який містить зміну вільної енергії конформації при переході ланцюга з розчину в адсорбційний шар. Проаналізовано її часткові варіанти, які дають правильний опис типових експериментальних ізотерм адсорбції, що спостерігаються.*

**Ключові слова:** ізотерма адсорбції, конформація полімерних ланцюгів, вільна енергія.

## Conformation of linear polymeric chains at the interface layer liquid–solid and adsorption isotherm

*Yu.G. Medvedevskikh, G.I. Khovanets'*

Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals L. M. Lytvynenko Institute of Physico–Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine  
3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

*On a basis of the self–avoiding random walks statistics developed earlier for the solutions, the expressions for the conformational radiuses and for the free energies of polymeric chains in adsorptive diluted and concentrated layers were obtained. Free energy of the conformation included in the determination of the chemical potential of the polymeric chain in solution and adsorption layer. Obtained a general expression for the adsorption isotherm which contains a change of the free conformation energy under transition of a chain from the solution into the adsorptive layer. Analyzed its partial variants, they give a true description of typical experimentally observed adsorption isotherms.*

**Key words:** adsorption isotherm, conformation of the polymeric chains, free energy.