

Адсорбция смесей полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов

Ю.С.Липатов, Т.Т.Тодосийчук, В.Н.Чорная

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина, факс (044)552–4060*

Обобщены исследования последних лет в области адсорбции из растворов смесей полимеров. Приведенные экспериментальные данные показывают существование взаимосвязи между адсорбцией полимеров из смеси, термодинамической совместимостью компонентов в растворе, изменением термодинамического качества «смешанного растворителя» (полимер + растворитель), критической концентрацией кроссовера для каждого компонента и усредненной критической концентрацией для смеси. Показано влияние агрегации макромолекул в растворах смесей на адсорбцию в области концентраций выше и ниже критической концентрации перекрывания макромолекулярных клубков.

Библиография — 30 ссылок.

Оглавление

I. Введение	497
II. Критические концентрации для растворов смесей полимеров	498
III. Адсорбция из растворов смесей	500
IV. Агрегация в растворах макромолекул и их смесях	502
V. Заключение	503

I. Введение

Согласно современным представлениям о свойствах растворов полимеров последние можно разделить на разбавленные и полуразбавленные.¹ В разбавленном растворе макромолекулярные клубки разделены в пространстве, но при достижении критической концентрации c^* и соответственно объемной доли полимера ϕ^* клубки начинают касаться друг друга и перекрываться. Концентрационная область перекрывания клубков (область кроссовера) отвечает локальной концентрации внутри клубка, соответствующей концентрации раствора $\phi^* < \phi < 1$. При перекрывании происходит сжатие клубков и уменьшение их размеров. Критическая концентрация c^* определяется молекулярной массой полимера и термодинамическим качеством растворителя. Для определения c^* предложены различные теоретические модели, согласно которым эта величина обратно пропорциональна характери-

стической вязкости $[\eta]$, а коэффициент пропорциональности зависит от выбранной модели взаимодействия клубков.^{2–6}

Известны также многочисленные данные, показывающие, что в растворах полимеров в зависимости от их концентрации и термодинамического качества растворителя возможно образование макромолекулярных ассоциатов или агрегатов с большим средним временем жизни.^{7,8} Размер агрегатов также определяется молекулярной массой и природой растворителя. В растворах любой концентрации существует подвижное равновесие между агрегированными и свободными макромолекулами. С точки зрения деления растворов на разбавленные и полуразбавленные очевидно, что процессы агрегации должны начинаться в разбавленном растворе и прекращаться при переходе к полуразбавленному, где все макромолекулы перекрываются и образуют сетку.

В ряде проведенных нами исследований, обобщенных в работах^{7,9}, определены условия образования агрегатов, их размеры и число в единице объема. Сопоставление таких данных с результатами изучения адсорбции из растворов позволило сформировать представление об агрегативной адсорбции.^{10,11} Ее сущность заключается в том, что в определенной концентрационной области раствора, где возникают макромолекулярные агрегаты, на поверхность адсорбента при адсорбции переходят одновременно как агрегированные, так и неагрегированные макромолекулы, причем переход молекулярных агрегатов является предпочтительным. В результате в растворе над адсорбентом после установления адсорбционного равновесия агрегаты практически отсутствуют, но со временем в растворе вновь восстанавливается их равновесная концентрация.

Агрегативный механизм адсорбции позволил объяснить ряд экспериментальных данных, не укладывающихся в рамки традиционного описания адсорбции из разбавленных растворов:^{12,13} а именно, большие величины адсорбции, значительно превышающие рассчитанные для монослоев, при

Ю.С.Липатов. Академик НАН Украины, профессор, заведующий отделом ИХВС НАН Украины. Область научных интересов: теоретические основы межфазных взаимодействий в многокомпонентных полимерных системах.

Т.Т.Тодосийчук. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией высоконаполненных полимерных материалов того же института. Область научных интересов: адсорбция и адгезия в полимерах, клеевые составы специального назначения.

В.Н.Чорная. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: адсорбция и структурообразование в растворах полимеров.

одновременно невысокой доле связанных с поверхностью сегментов; инверсию влияния термодинамического качества растворителя на адсорбцию при изменении концентрации, зависимость величины адсорбции от соотношения адсорбент : раствор и др.⁷ В агрегативном механизме адсорбции проявляется существенное отличие адсорбции полимеров от адсорбции низкомолекулярных веществ.¹⁰ При адсорбции полимерных молекул в зависимости от концентрации раствора изменяется не только конформация адсорбируемых молекул, но также размер и число макромолекулярных агрегатов, так что в любой точке изотермы адсорбции мы имеем дело с разной структурой адсорбирующихся единиц и с разным их соотношением в растворе. С этой точки зрения представляет интерес рассмотрение адсорбции смесей полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов, в которых условия агрегации молекул каждого сорта полимера должны различаться. Можно предположить, что в процесс адсорбции смеси полимеров из общего растворителя вносит вклад их термодинамическая совместимость или несовместимость в растворе, определяемая величиной термодинамического параметра взаимодействия полимер – полимер.

К настоящему времени уже накоплен ряд экспериментальных данных по адсорбции смесей полимеров.^{14–19} Как правило, при адсорбции из смеси наблюдается выраженная селективность адсорбции одного из компонентов. Это впервые было отмечено в работах^{14–16}. Казалось разумным предположить, что для несовместимой пары полимеров в растворе будет выражена в большей степени тенденция к сегрегации одинаковых макромолекул, т.е. к их агрегации. Этот эффект должен был бы зависеть от суммарной концентрации компонентов в растворе, их соотношения и концентрации каждого компонента (с точки зрения ее удаленности или приближенности к области кроссовера для данного полимера).

Анализ полученных к настоящему времени данных показал, что к рассмотрению адсорбции смесей следует подходить со следующих позиций. Раствор смеси двух полимеров в общем растворителе можно описать как раствор полимера А в растворе полимера В в общем растворителе и одновременно как раствор полимера В в растворе полимера А. В этом случае термодинамическое качество «смешанного» растворителя (растворитель + полимер) для каждого полимера будет отличаться от качества чистого растворителя. Адсорбция каждого полимера будет зависеть от того, какое влияние другой полимер оказывает на термодинамическое качество «смешанного» растворителя. Величина адсорбции каждого компонента будет, таким образом, определяться не только сродством каждого компонента к поверхности, но и соотношением компонентов. Это простое и самоочевидное заключение приводит, однако, к большим трудностям в анализе адсорбции смесей, если к ней подходить с классических позиций определения изотерм адсорбции.

В первых работах по адсорбции из смесей был принят экспериментальный метод изучения адсорбции из раствора, концентрация которого все время оставалась постоянной, но менялось лишь соотношение растворенных компонентов.¹⁴ Такой метод может дать информацию о преимущественной адсорбции того или иного полимера в зависимости от присутствия другого. Но этот метод нельзя назвать строгим, потому что каждое изменение соотношения компонентов в растворе приводило к изменению термодинамического качества «смешанного» растворителя для каждого компонента, т.е. условия адсорбции были неодинаковы для смесей разного состава.

Возможен второй экспериментальный метод, при котором в растворе смеси меняется только концентрация одного компонента, в то время как концентрация второго остается

постоянной. В этом случае можно построить изотерму адсорбции для компонента с изменяющейся концентрацией. Такая схема эксперимента просто эквивалентна изучению адсорбции данного компонента из растворителей различного термодинамического качества и поэтому трудно выявить специфику адсорбции смесей, если таковая вообще существует.

Третий метод — постоянное увеличение концентрации раствора (соответствует классическому подходу для построения изотерм) при введении в раствор обоих компонентов в постоянном соотношении. Однако и этот метод нельзя назвать строгим, так как в этом случае происходит одновременная адсорбция обоих компонентов, но в различном количестве (в соответствии с адсорбируемостью компонентов), при этом каждый компонент адсорбируется из растворителя конкретного для данного компонента термодинамического качества, т.е. анализ изотерм затруднен тем, что каждый компонент адсорбируется из своей среды.

Другие методы изучения адсорбции смесей полимеров не известны. Принципиальная особенность изучения адсорбции смесей полимеров заключается в том, что их изучение не может быть проведено в классическом варианте построения изотерм адсорбции, а сама специфика адсорбции смесей определяется именно тем, что термодинамическое качество растворителя для каждого полимера в смеси оказывается различным и непостоянным. Таким образом, нельзя поставить «чистый» эксперимент по селективности адсорбции, так как невозможно достичь того, чтобы для каждого полимера растворитель обладал тем же самым термодинамическим качеством, что и для другого. Единственной возможностью поставить «чистый» эксперимент является адсорбция компонентов на поверхности из расплава двух полимеров в отсутствие всякого растворителя. Такое исследование нами проведено,²⁰ но оно также не является строго адсорбционным.

Если подходить к рассмотрению адсорбции смесей с позиций разбавленных и полуразбавленных растворов, то очевидно, что условия агрегации и адсорбции должны зависеть от величины критической концентрации перекрывания макромолекулярных клубков для смеси, т.е. от области концентраций, в которой начинается касание и перекрывание клубков различных полимеров. Очевидно, что при этом нельзя пользоваться значениями c^* для отдельных компонентов в растворителе, так как в растворе смеси термодинамическое качество «смешанного» растворителя отличается от качества чистого растворителя и зависит от концентрации и соотношения компонентов.

II. Критические концентрации для растворов смесей полимеров

Теория поведения растворов смесей полимеров с точки зрения их гидродинамических свойств до сих пор не получила должного развития. Возможны два подхода к оценке критических концентраций в смесях.

Первый основывается на использовании известных соотношений для определения c^* , но оценка характеристической вязкости одного из компонентов смеси проводится в присутствии второго полимера, взятого в определенной концентрации. Мы провели такие оценки для ряда полимерных пар, данные по адсорбции которых будут представлены ниже. Критическую концентрацию перекрывания макромолекулярных клубков определяли из соотношения $c^* = 1/[\eta]$, где характеристическая вязкость была найдена стандартным методом с использованием вискозиметра Убеллоде. Особенностью определения критической концентрации в полимерной смеси для этого подхода является использование «смешанного» растворителя. Как видно из данных табл. 1,

Таблица 1. Критические концентрации полимеров в растворах смесей, определенные по соотношению $c^* = 1/[\eta]$

А. Система ПС–ПБМА–CCl ₄			Б. Система ПК–ПКЛ–CHCl ₃		
$c, \text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$	$[\eta], 100 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$	$c^*, \text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$	$c, \text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$	$[\eta], 100 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$	$c^*, \text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$
ПБМА – «смешанный» растворитель (ПС–CCl ₄)			ПК – «смешанный» растворитель (ПКЛ–CHCl ₃)		
0	0.95	1.05	0	0.45	2.20
0.5	0.60	1.66	1.0	0.45	2.20
1.0	0.50	2.00	2.0	0.35	2.86
1.5	0.44	2.27	3.0	0.27	3.70
2.0	0.34	2.94	4.0	0.19	4.50
3.0	0.30	3.33	6.0	0.20	5.00
ПС – «смешанный» растворитель (ПБМА–CCl ₄)			ПКЛ – «смешанный» растворитель (ПК–CHCl ₃)		
0	1.10	0.90	0	0.090	11.1
0.25	0.90	1.11	0.5	0.075	13.3
0.50	0.80	1.25	1.0	0.065	15.4
1.00	0.75	1.33	1.5	0.050	20.0
1.50	0.50	2.00	2.0	0.045	22.0
2.00	0.40	2.50	2.5	0.040	25.0

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПС – полистирол; ПБМА – полибутилметакрилат, ПК – поликарбонат; ПКЛ – поликапролактон.

^a Концентрация смешанного растворителя.

увеличение концентрации «смешанного» растворителя ведет к снижению $[\eta]$, а следовательно, к возрастанию c^* данного полимера. Эти данные указывают также на ухудшение термодинамического качества «смешанного» растворителя по сравнению с чистым растворителем для обоих полимеров в растворе. Следовательно, при изучении адсорбции компонентов смеси в области концентраций ниже и выше кроссовера нельзя пользоваться значениями c^* для чистых растворителей. Для любого из трех рассмотренных выше экспериментальных методов определения адсорбции соотношение компонентов в растворе непостоянно, поэтому также непостоянна и определяемая таким методом критическая концентрация каждого компонента в присутствии другого. Мы считаем этот подход неприемлемым еще и потому, что значения c^* определяются без учета того, что объем раствора заполняется клубками двух сортов, причем эти клубки «не знают» друг друга. Область сплошного заполнения объема раствора клубками двух сортов будет находиться в другой области концентраций, определяемой размерами клубков каждого компонента и их концентрацией в растворе.

Поэтому мы предлагаем использовать представления об «усредненной» критической концентрации для смеси, определяемой из «усредненной» характеристической вязкости. При этом в отличие от подхода, развитого в работах ^{21,22}, мы

предлагаем следующее соотношение для «усредненной» характеристической вязкости:

$$[\eta]_{\text{см}} = [\eta]_A \varphi_A + [\eta]_B \varphi_B, \quad (1)$$

где φ_A и φ_B — объемные доли компонентов в их смеси, причем $\varphi_A + \varphi_B = 1$.

Действительно, для смеси макромолекул А и В, независимо от их термодинамической совместимости, область кроссовера будет достигнута для каждого полимера при концентрациях ниже c_A^* или c_B^* из-за того, что область объема раствора уже занята клубками сорта А или В. Мы принимаем, что $c_{\text{см}}^* = 1/[\eta]_{\text{см}}$. В этом случае усредненная концентрация кроссовера есть функция соотношения концентраций растворенных молекул сорта А и В.

Критические концентрации и характеристические вязкости для ряда исследованных пар и для составляющих их компонентов в общем растворителе представлены в табл. 2 и 3. Для этих же пар нами исследовалась адсорбция. Системы ПС–ПБМА и ПС–полидиметилсилоксан (ПДМС) являются термодинамически несовместимыми в растворе, а пара ПК–ПКЛ — совместимой в использованных растворителях.

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что для системы ПС–ПБМА, в которой значения c^* каждого компонента близки друг к другу, $c_{\text{см}}^*$ слабо зависит от соотношения компонентов в растворе. В то же время для системы ПК–ПКЛ наблюдается заметный рост $c_{\text{см}}^*$ с ростом концентрации ПКЛ, что, в частности, является следствием невысокой молекулярной массы ПКЛ. Для системы ПС–ПДМС при постоянных (но разных) концентрациях ПДМС с ростом концентрации ПС критическая концентрация смеси падает, а при постоянной концентрации ПС и переменной ПДМС — растет. Полученные результаты необходимо учитывать при анализе адсорбции из смесей в области разбавленных и полуразбавленных растворов.

Таблица 2. Критическая концентрация и характеристическая вязкость в системе полимер–растворитель

Система	$[\eta], 100 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$	$c^*, \text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$
ПС–CCl ₄	1.13	0.88
ПБМА–CCl ₄	0.96	1.04
ПКЛ–CHCl ₃	0.09	11.10
ПК–CHCl ₃	0.45	2.20
ПС–CH ₃ COOC ₂ H ₅	0.46	2.20
ПДМС–CH ₃ COOC ₂ H ₅	0.11	9.00

Таблица 3. Характеристические вязкости смеси ($[\eta]$, 100 мл·г⁻¹) и критические концентрации (г·(100 мл)⁻¹) полимеров в растворах смесей, определенные из «усредненной» характеристической вязкости

c_A^*	$[\eta]_{см}$	$c_{см}^*$	c_B^*	c_A^*	$[\eta]_{см}$	$c_{см}^*$	c_B^*
Система ПС–ПБМА–CCl ₄							
0.5	0.99	1.01	2.5	2.0	1.07	0.93	1.0
1.0	1.02	0.98	2.0	2.5	1.10	0.90	0.5
1.5	1.05	0.95	1.5				
Система ПКЛ–ПК–CHCl ₃							
1.0	0.41	2.4	9.0	6.0	0.22	4.5	4.0
2.0	0.38	2.7	8.0	7.0	0.19	5.3	3.0
3.0	0.34	2.9	7.0	8.0	0.16	6.2	2.0
4.0	0.31	3.2	6.0	9.0	0.13	7.7	1.0
5.0	0.27	3.7	5.0				
Система ПС–ПДМС–CH ₃ COOC ₂ H ₅							
0.5	0.28	3.6	0.5	2.0	0.34	2.9	1.0
1.0	0.34	2.9	0.5	2.5	0.35	2.8	1.0
1.5	0.37	2.7	0.5	0.5	0.13	7.7	9.0
2.0	0.38	2.6	0.5	1.0	0.14	7.1	9.0
2.5	0.40	2.5	0.5	1.5	0.155	6.45	9.0
0.5	0.22	4.5	1.0	2.0	0.17	5.9	9.0
1.0	0.28	3.6	1.0	2.5	0.18	5.5	9.0
1.5	0.31	3.2	1.0				
Система ПДМС–ПС–CH ₃ COOC ₂ H ₅							
2.0	0.175	5.7	0.5	14.0	0.132	7.6	1.0
6.0	0.13	7.5	0.5	18.0	0.130	7.8	1.0
10.0	0.125	7.9	0.5	2.0	0.30	3.4	2.5
14.0	0.12	8.3	0.5	6.0	0.21	4.8	2.5
18.0	0.119	8.4	0.5	10.0	0.18	5.7	2.5
2.0	0.220	4.5	1.0	14.0	0.16	6.2	2.5
6.0	0.160	6.4	1.0	18.0	0.15	6.7	2.5
10.0	0.139	7.2	1.0				

III. Адсорбция из растворов смесей

Использованные нами экспериментальные методы определения адсорбции из смесей описаны в работах ^{18,19}. В настоящем разделе представлены данные по адсорбции на аэрополе для трех пар полимеров: несовместимые в растворе ПС–ПБМА и ПС–ПДМС и совместимые ПК–ПКЛ. Адсорбция смесей ПС–ПБМА и ПКЛ–ПК изучалась в условиях постоянной концентрации смеси в растворе при разном соотношении компонентов, а адсорбция в системе ПС–ПДМС — при постоянной концентрации одного из компонентов в системе и переменной концентрации второго компонента.

1. Система полидиметилсилоксан – полистирол – этилацетат

Зависимость адсорбции ПДМС из смеси с ПС в общем растворителе при разных постоянных концентрациях ПС (выше и ниже c^* для ПС) в координатах A (адсорбция)– $c/c_{см}^*$ представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, в области кроссовера и выше $c_{см}^*$ наблюдается уменьшение адсорбции после

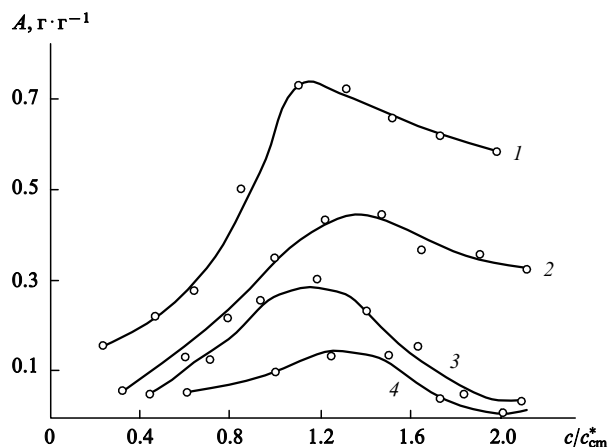


Рис. 1. Зависимость адсорбции ПДМС из индивидуального раствора (1) и из его смесей с ПС (2–4) в этилацетате от концентрации ПДМС при содержании ПС 0.5 (2), 1.0 (3) и 2.5 (4) г·(100 мл)⁻¹

прохождения ее через максимум как для адсорбции чистого ПДМС, так и из смесей, содержащих различное количество ПС. Абсолютные значения адсорбции очень велики, что соответствует представлениям об агрегативной адсорбции. Этим же представлениям соответствует и падение адсорбции при концентрациях выше $c_{см}^*$. По мере увеличения содержания ПС в растворе (ухудшения термодинамического качества «смешанного» растворителя) величина адсорбции падает при сохранении максимума в области приведенных концентраций выше 1 (выше области кроссовера). Эти закономерности мы связываем, как уже сказано, с ухудшением качества растворителя для ПДМС, которое, уменьшая размеры клубков, уменьшает одновременно и размеры агрегатов.

На рис. 2 представлены аналогичные данные для ПС, показывающие, что в этом случае рассмотренные выше эффекты выражены в меньшей степени (хотя склонность ПС к агрегации из-за большой молекулярной массы должна быть значительно большей, см. ниже). Адсорбция ПС значительно меньше по величине, зависимость ее от содержания ПДМС практически отсутствует, а максимум адсорбции проявляется в области значительно меньших концентраций по сравнению с $c_{см}^*$. Очевидно, что в рассматриваемом случае ПДМС имеет более высокое сродство к поверхности адсорбента, что определяет высокую селективность ее адсорбции, которая промотируется несовместимостью с ПС.

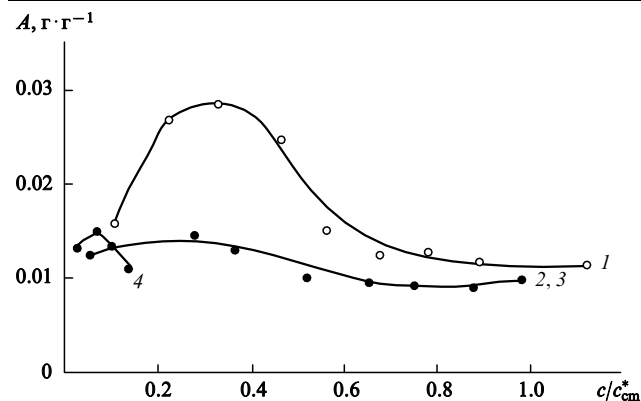


Рис. 2. Зависимость адсорбции ПС из индивидуального раствора (1) и из его смесей с ПДМС (2–4) в этилацетате от концентрации ПС при содержании ПДМС 0.5 (2), 1.0 (3), 9.0 (4) г·(100 мл)⁻¹

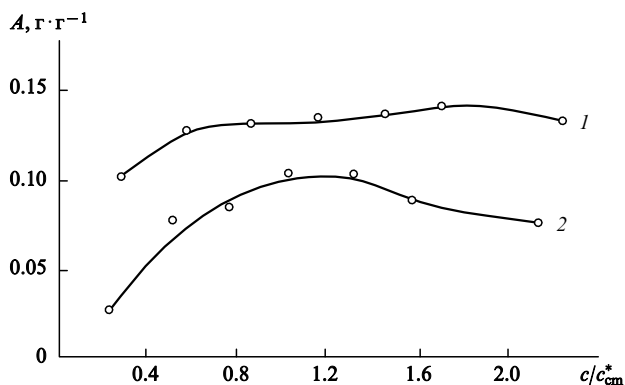


Рис. 3. Зависимость адсорбции ПС из индивидуального раствора (1) и из смеси с ПБМА (2) в четыреххлористом углероде от концентрации ПС

2. Система полистирол – полибутилметакрилат – четыреххлористый углерод

Зависимости, представленные на рис. 3, показывают, что в области кроссовера адсорбция ПС в смеси с ПБМА характеризуется размытым максимумом, а адсорбируемость ПБМА монотонно растет (рис. 4). При этом адсорбция ПС из смеси ниже, а ПБМА — выше по сравнению с их адсорбцией из чистого растворителя. Эти данные указывают на преимущественную адсорбцию из смеси ПБМА. Очевидно, в данном случае несовместимость компонентов промотирует предпочтительную адсорбцию одного из них в условиях, когда адсорбируемость каждого чистого компонента из общего растворителя примерно одинакова.

На рис. 5 данные для рассматриваемой системы представлены в другом виде, а именно в виде зависимости отношения величин адсорбции компонентов от концентрации смешанного растворителя (на оси абсцисс отложена концентрация ПБМА в растворе при сохранении общей концентрации раствора $3 \text{ г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$). Из рисунка видно, что при любом соотношении компонентов смеси в растворе адсорбция ПБМА является предпочтительной. Вместе с тем эта зависимость характеризуется минимумом. Аналогичный минимум (рис. 6) наблюдается и на зависимости определенного нами второго вириального коэффициента A_2 для тройной системы ПС – ПБМА – растворитель. Концентрация, при

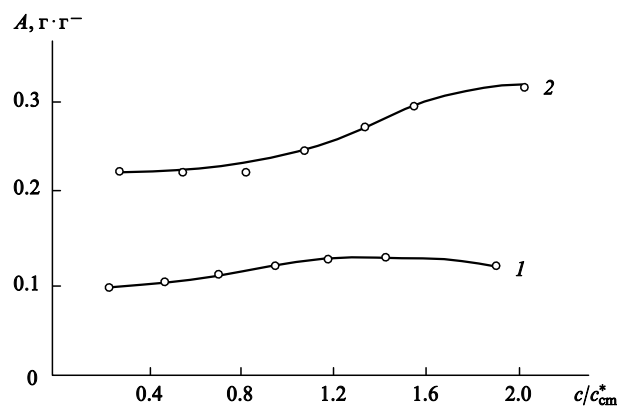


Рис. 4. Зависимость адсорбции ПБМА из индивидуального раствора (1) и из смеси с ПС (2) в четыреххлористом углероде от концентрации ПБМА

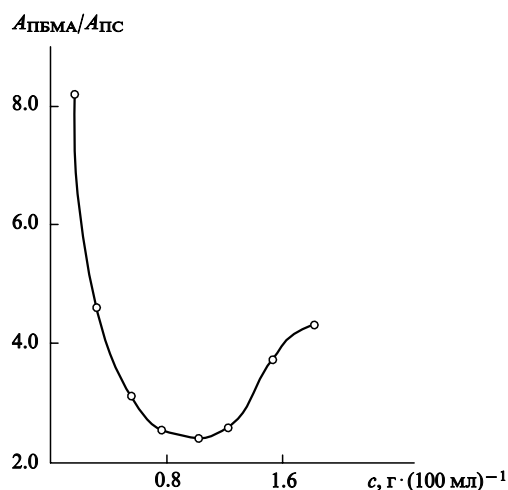


Рис. 5. Зависимость отношения величин адсорбции ПБМА и ПС от концентрации ПБМА

которой наблюдается минимум для данной пары полимеров, совпадает с c^* каждого компонента (мы отмечали, что они близки) и с $c_{см}^*$. После перехода через $c_{см}^*$ отношение адсорбций вновь возрастает. Сопоставление рис. 5 и 6 указывает на важную роль изменяющегося термодинамического качества «смешанного» растворителя в адсорбции из смесей.

3. Система поликапролактон – поликарбонат – хлороформ

Изучена адсорбция совместимой пары полимеров — поликапролактона и поликарбоната — в общем растворителе из раствора постоянной концентрации и переменного состава. Зависимость адсорбции ПКЛ от $c/c_{см}^*$ приведена на рис. 7. Для ПКЛ наблюдается максимум в области кроссовера. Адсорбция ПКЛ явно предпочтительна, несмотря на его низкую молекулярную массу, поэтому адсорбция ПК начинается при достаточно высоких концентрациях его в смеси (рис. 8), превышающей c^* . Однако адсорбция каждого компонента из общего растворителя выше, чем из смеси, что, как мы

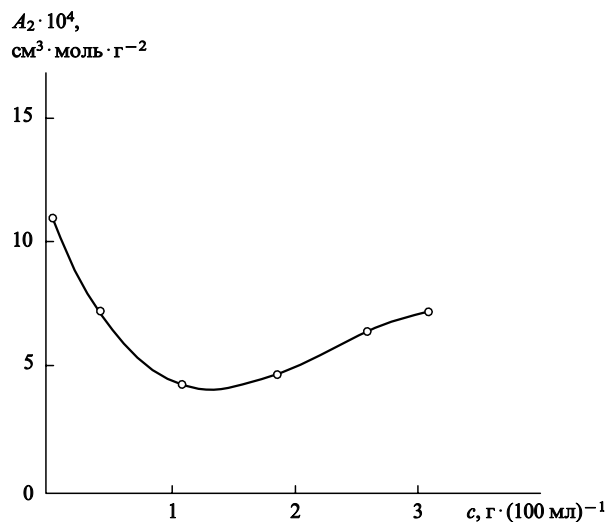


Рис. 6. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от концентрации «смешанного» растворителя для системы ПС – «смешанный» растворитель (ПБМА – CCl_4)

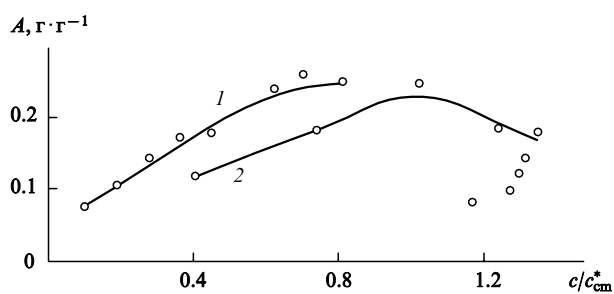


Рис. 7. Зависимость адсорбции ПКЛ из индивидуального раствора (1) и из смеси с ПК (2) в хлороформе от концентрации ПКЛ

полагаем, связано с термодинамической совместимостью компонентов.

IV. Агрегация в растворах макромолекул и их смесях

Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты по образованию изученными полимерами агрегатов в растворах. Для сопоставления с приведенными выше данными по адсорбции полимеров эти результаты были получены с помощью метода спектра мутности, позволяющего определить размер и число агрегатов из спектральной зависимости интенсивности рассеянного света в видимой области. Теоретические основы метода были заложены Хеллер и Пангонис²³ на основе теории Ми,²⁴ развитой для изотропных сфер. Нами использовалась модификация этого метода.²⁵

Данные об образовании агрегатов в растворах ПС, ПБМА и ПК приведены в табл. 4. Растворы ПДМС прозрачны в видимой области спектра. Агрегаты низкомолекулярного ПКЛ также не обнаружены, возможно, вследствие их малого размера (спектр мутности позволяет определить размеры агрегатов начиная с 200 Å).

Анализ результатов, приведенных в табл. 4, показывает, что образование агрегатов для данного полимера начинается при концентрациях ниже c^* , а также в области выше кроссовера. Размер макромолекулярных агрегатов, как правило, возрастает с ростом концентрации и зависит от температуры (температурная зависимость адсорбции нами пока не изучалась). Вместе с тем зависимости от концентрации и температуры не являются однозначными, так как интересующие нас величины определяются как изменением качества растворителя с температурой, так и константой равновесия между агрегированными и неагрегированными макромолекулами,

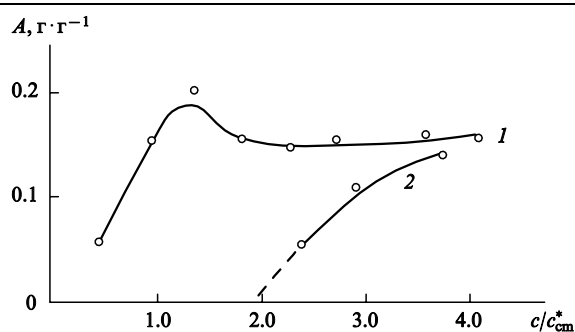


Рис. 8. Зависимость адсорбции ПК из индивидуального раствора (1) и из смеси с ПКЛ (2) в хлороформе от концентрации ПК

Таблица 4. Размер (r , Å) и число макромолекулярных агрегатов в единице объема ($N \cdot 10^{-9}$, см⁻³) в зависимости от концентрации раствора (c , г · (100 мл)⁻¹) при 25°C

c	r	N	c	r	N
ПС – CCl ₄					
0.5	400	2.3	2.5	620	2.0
1.0	460	5.6	3.0	700	1.6
1.5	530	4.2	3.5	1400	0.1
2.0	590	2.6			
ПБМА – CCl ₄					
0.5	400	4.50	2.5	1900	0.08
1.0	700	1.30	3.0	2700	0.07
1.5	900	0.48	3.5	3300	0.01
2.0	1400	0.20			
ПК – CHCl ₃					
1.0	300	0.9	6.0	600	34.7
2.0	400	3.2	7.0	600	37.0
3.0	500	5.0	8.0	700	53.0
4.0	450	18.8	9.0	700	80.0
5.0	500	25.5	10.0	800	90.0
ПС – CH ₃ COOC ₂ H ₅					
0.25	1000	0.017	3.00	890	5.90
0.50	2000	0.08	5.00	890	6.88
1.00	3000	0.10	7.00	890	7.14
1.50	4000	0.27	8.00	900	7.64
2.00	800	4.40	10.00	890	7.90
2.50	850	5.04	12.00	700	9.80

также зависящей от температуры. Для различных систем размеры агрегатов и их число меняются с концентрацией неодинаково в области выше и ниже c^* , поэтому трудно последить какую-либо выраженную тенденцию в их изменении.

Очевидно, однако, что процессы агрегации происходят также и в растворах смесей, причем тенденция к агрегации молекул каждого сорта должна быть выражена в тем большей степени, чем меньше термодинамическая совместимость компонентов и чем хуже термодинамическое качество «смешанного» растворителя. На рис. 9 представлены данные об усредненном размере агрегатов макромолекул в смеси ПС – ПБМА как функция состава «смешанного» растворителя (при суммарной концентрации раствора 3 г · (100 мл)⁻¹). Как видно, присутствие «второго», несовместимого с «первым», полимера приводит к заметному уменьшению размеров агрегатов вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя и возможного коллапса макромолекул.²⁶ Это соответствует данным о характеристических вязкостях одного из компонентов в присутствии другого. Уменьшение размеров макромолекул может быть причиной уменьшения среднего размера агрегатов в растворе смеси.

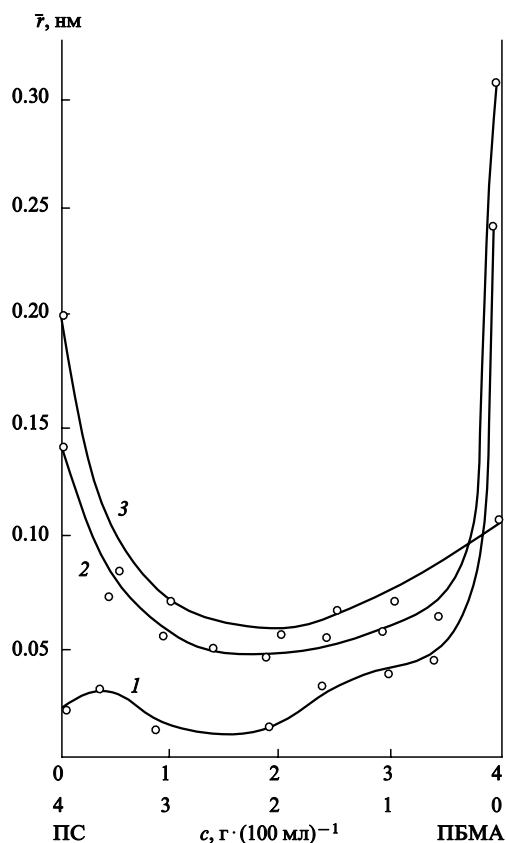


Рис. 9. Зависимость усредненного размера агрегатов макромолекул в смеси ПС–ПБМА– CCl_4 от состава «смешанного» растворителя. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 10; 2 — 25; 3 — 60

V. Заключение

Приведенные экспериментальные данные показывают существование взаимозависимости между адсорбцией полимеров из смеси, термодинамической совместимостью компонентов в растворе, изменением термодинамического качества «смешанного» растворителя, а также критической концентрации кроссовера для каждого компонента и усредненной критической концентрацией для смеси. Также очевидно влияние агрегации макромолекул в растворах смесей полимеров, обусловленное указанными факторами, на адсорбцию в области концентраций выше и ниже c_{cm}^* . Как правило, при переходе через c_{cm}^* величина адсорбции падает. Это может быть обусловлено (наряду с другими причинами) тем, что величина и число макромолекулярных агрегатов, составляющих смесь компонентов, также зависят от c^* и не одинаковы в областях ниже и выше c^* . Поскольку образование агрегатов связано с изменением термодинамического качества растворителя, то кажется очевидным, что присутствие второго компонента, ухудшая термодинамическое качество «смешанного» растворителя (независимо от того, совместима данная пара полимеров в растворе или нет), меняет условия образования агрегатов и их адсорбции.

Высокие значения адсорбции как индивидуальных компонентов, так и их смеси могут быть объяснены только с позиций агрегативного механизма адсорбции. С этой точки зрения различия в поведении изученных нами систем при адсорбции в области ниже и выше кроссовера должны быть связаны с изменением условий агрегации макромолекул различной природы в различных концентрационных режимах и в условиях непрерывно меняющегося термодинамического качества растворителя. При этом переход через об-

ласть кроссовера вызывает изменения структуры раствора вследствие образования сплошной сетки зацеплений, а также вследствие перекрывания макромолекулярных клубков. Вместе с тем в приведенных координатах в ряде случаев переход через область кроссовера не приводит к существенному изменению адсорбции, т.е. на ее величине не сказывается удаленность от области кроссовера. Поэтому по характеру зависимости A от c/c_{cm}^* , вероятно, можно судить о влиянии режима раствора смеси на адсорбцию ее компонентов.

Таким образом, основной причиной, определяющей закономерности адсорбции из смесей и селективность адсорбции одного из компонентов, является изменение термодинамического качества растворителя при введении в него различных количеств второго полимера. Другим фактором, который в нашем рассмотрении не мог быть учтен, является сродство компонента к поверхности адсорбента. Для этого необходимо проведение исследований на различных адсорбентах. Совместное влияние различных факторов делает трудной разработку теории адсорбции из смесей.

Изучение адсорбции из смесей находится еще в начальной стадии развития, несмотря на то, что с момента появления первых работ прошло более 17 лет. Число экспериментальных данных незначительно, а число влияющих на адсорбцию переменных велико — это и молекулярная масса компонентов,²⁷ и природа адсорбента,²⁹ и взаимодействие компонентов в растворе (параметр термодинамического взаимодействия), а также молекулярно-массовое распределение, возникновение агрегатов в различных режимах и трудности, связанные с их определением, и пр.

Однако, поскольку структура адсорбционных слоев смесей определяется условиями адсорбции из смесей, а сами адсорбционные слои играют определяющую роль в полимерных композитных материалах на основе многокомпонентных полимерных систем, то дальнейшее изучение адсорбции смесей, а также начатое изучение структуры адсорбционных слоев смесей³⁰ представляется исключительно важным.

Литература

1. J.de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, Ithaca; London, 1979
2. S.Jean, B.Simionescu, I.Neamtu, C.Simionescu. *Polym. Commun.*, **27**, 113 (1986)
3. C.Nok, A.Rudin. *Eur. Polym. J.*, **18**, 363 (1982)
4. B.Bouchaud, M.Dacud. *J. Phys.*, **48**, 1991 (1987)
5. D.Welles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 1233 (1984)
6. Q.Ying, B.Chu. *Macromolecules*, **20**, 362 (1987)
7. Yu.S.Lipatov. *Colloid Chemistry of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 1988
8. *Microdomains in Polymer Solutions*. (Ed. F.Dudin). Plenum, New York, 1985
9. Ю.С.Липатов. *Межфазные явления в полимерах*. Наукова думка, Киев, 1980
10. Yu.S.Lipatov, L.M.Sergeeva. *Adsorption of Polymers*. Wiley, New York, 1074
11. Yu.S.Lipatov, L.M.Sergeeva. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **6**, 1 (1976)
12. A.Takahashi, M.Kawaguchi. *Adv. Polym. Sci.*, **46**, 3 (1982)
13. J.Fleer. In *Reagents in Mineral Technology*. Marcel Dekker, New York, 1987
14. C.Thies. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3783 (1966)
15. R.Botham, C.Thies. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 512 (1973)
16. M.I.Schick, N.Harvey. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, **7**, 495 (1969)
17. Yu.S.Lipatov, G.M.Semenovich, L.M.Sergeeva. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 432 (1982)
18. Yu.S.Lipatov, L.M.Sergeeva, T.T.Todosijchuk, V.N.Chornaya. *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 437 (1982)
19. Yu.S.Lipatov, T.T.Todosijchuk, V.N.Chornaya, T.S.Khramova. *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 1 (1986)

20. Yu.S.Lipatov, T.S.Khramova, T.T.Todosijchuk, E.G.Gudova. *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 143 (1988)
21. E.Pierri, A.Dondos. *Eur. Pol. J.*, **23**, 347 (1987)
22. A.Dondos, E.Pierri. *Macromol. Chem.*, **189**, 1685 (1988)
23. W.Heler, W.Pangonic. *J. Chem. Phys.*, **26**, 498 (1987)
24. G.Mie. *Ann. Phys. (Germany)*, **25**, 377 (1908)
25. V.I.Klenin, O.V.Klenina. *J. Polim. Sci., Polym. Symp.*, **16**, 1011 (1967)
26. P.J.Dejardin. *Phys. France*, **44**, 542 (1983)
27. Ю.С.Липатов, В.Н.Чорная, Т.Т.Тодосийчук, Т.С.Храмова. *Укр. хим. журн.*, **53**, 1312 (1987)
28. Ю.С.Липатов, В.Н.Чорная, Т.Т.Тодосийчук, Т.С.Храмова. *Укр. хим. журн.*, **54**, 90 (1988)
29. Yu.S.Lipatov. In *Controlled Interphases in Composite Materials*. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.599
30. Yu.S.Lipatov. In *Interfaces in Polymer Ceramic and Metal Matrix Composites*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.227

ADSORPTION OF POLYMERS FROM DILUTE AND SEMIDILUTE SOLUTIONS

Yu.S.Lipatov, T.T.Todosijchuk, V.N.Chornaya

*Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine
48, Khar'kovskoe shosse, 253160 Kiev, Ukraine, Fax +7(044)552-4060*

The recent investigations of the polymer mixtures adsorption have been summarised. The presented experimental evidence indicates the existence of interrelation among the adsorption of polymers from mixtures, the thermodynamic compatibility of components in a solution, the variation of the thermodynamic quality of a «mixed solvent» (polymer + solvent), and the critical concentration of crossover for each component and the averaged concentration for the mixture. The influence of the aggregation of macromolecules in solutions of mixtures on the adsorption in the concentration regions above and below critical concentration of macromolecule globules overlapping has been shown.

Bibliography — 30 references.

Received 9th January 1995