

УДК 541(64+183):544.723.3

Кинетика адсорбции из смесей полимеров. Влияние совместимости и термодинамической гибкости полимерных цепей

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

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

С использованием метода ИК-спектроскопии изучена кинетика адсорбции из полимерных смесей, компоненты которых характеризуются одной функциональностью, но отличаются гибкостью полимерных цепей и термодинамической совместимостью. Определены величины адсорбции, доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия, теплота адсорбции и степень заполнения поверхности в зависимости от концентрации полимеров в растворе. Показано, что преимущественно адсорбирующимся является более жесткоцепной полимер с большим значением параметра термодинамической гибкости (жесткости). Структура адсорбционного слоя, подтвержденная данными ИК-спектроскопии, зависит от совместимости полимеров в исследуемых системах.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, термодинамическая гибкость (жесткость) полимерных цепей, совместимость.

Введение.

Адсорбционные исследования, особенно из растворов смесей полимеров, не теряют своей актуальности, поскольку поверхностные (адсорбционные) слои, образующиеся на границе раздела с твердым телом, определяют свойства полимерных композиционных материалов. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные [1–4] не позволяют установить общие закономерности адсорбции из растворов смесей полимеров, т.к. влияние многих факторов, определяющих адсорбционную активность полимерных компонентов, остается еще не изученным. К ним, на наш взгляд, относится влияние термодинамической гибкости и совместимости полимерных компонентов. В связи с этим представленные в настоящей работе результаты изучения кинетики адсорбции для двух полимерных систем, компоненты которых характеризуются одной полярностью, но отличаются совместимостью и термодинамической гибкостью, помогают более четко представить механизм адсорбционного взаимодействия полимеров.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были тройные растворы двух полимерных систем, компоненты которых в своей структуре имеют адсорбционно-активные карбонильные группы, обеспечивающие практически одинаковое их сродство к поверхности адсорбента. При этом исследуемые полимеры незначительно отличаются параметром термодинамической гибкости

(жесткости, σ).

I система: полибутилметакрилат (ПБМА; $M_w = 2,7 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 3,28$; $\sigma = 2,1$) – поликарбонат (ПК; $M_w = 2,0 \cdot 10^5$; $\sigma = 1,16$);

II система: поликарбонат – поли- ϵ -капролактон ($M_w = 1,0 \cdot 10^5$; $\sigma = 1,37$).

Кроме того, в представленных полимерных системах полимерные компоненты отличаются совместимостью. В системе (I) полимеры ПБМА и ПК не совместимы между собой ($\chi_{23} > 0$) [5], полимеры ПКЛ и ПК (система II) – термодинамически совместимы, их смеси имеют одну температуру стеклования ($\chi_{23} < 0$) [6].

В качестве растворителя использовали хлористый метилен, как адсорбент – аэросил, который перед проведением исследований готовили в соответствии [7, 8].

Исследовали адсорбцию из разбавленных ($C < C^*$) бинарных и тройных растворов, в которых концентрация каждого полимера составляла 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл, соотношение полимерных компонентов в смеси равно 1:1.

Значения критических концентраций для исследуемых полимеров были определены нами ранее [8]: $C_{\text{ПБМА}}^* = 1,5$; $C_{\text{ПК}}^* = 2,3$; $C_{\text{см(ПБМА+ПК)}}^* = 1,9$; $C_{\text{ПКЛ}}^* = 3,0$ и $C_{\text{см(ПКЛ+ПК)}}^* = 2,6$ г/100 мл.

Кинетику адсорбции изучали при температуре 25 °С аналогично [9] при соотношении адсорбент:раствор 10 мг/мл.

Величину адсорбции для каждого из полимеров в

бинарных и тройных растворах рассчитывали по изменению его концентрации после адсорбции с помощью ИК-спектроскопии.

Использование метода ИК-спектроскопии позволяет определить энергию взаимодействия адсорбированных макромолекул с функциональными группами аэросила (Q) теплоту адсорбции ($Q_{\text{адс.}} \cdot p$) и степень заполнения поверхности (θ) [10, 11]. В случае бинарных растворов эти величины рассчитывали для каждого полимера, для тройных систем определяли значения суммарных величин с учетом вклада каждого полимера [9].

Изменение структуры адсорбционного слоя в процессе адсорбции оценивали по доле связанных сегментов (p), которую определяли для каждого полимера как в бинарных, так и тройных растворах по методике, описанной в работах [12, 13].

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

Результаты и их обсуждение

1. Бинарные растворы

На рис. 1 а–в приведены кинетические кривые адсорбции ПК, ПБМА и ПКЛ из бинарных растворов в CH_2Cl_2 при концентрациях 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл, которые для этих полимеров являются областью разбавленных растворов ($C < C^*$), в которой макромолекулы находятся на расстояниях, превышающих их собственные размеры. Для таких растворов характерно наличие в объеме значительных флуктуаций концентрации, определяемых внутримолекулярным взаимодействием, полимерные цепи практически не перекрываются (эффект исключенного объема).

Как видно из рисунка, для всех концентраций ПК, ПБМА и ПКЛ величина адсорбции со временем возрастает, достигая равновесных значений. На начальной стадии адсорбции, которая включает диффузию молекул полимера из объемной фазы к поверхности

адсорбента и их связывание с его активными центрами, скорость адсорбции достаточно большая для всех полимеров разных концентраций. Следующая стадия – установление равновесной конформации адсорбированных макромолекул, характеризуется более медленными процессами, связанными с перестройкой уже сформированного адсорбционного слоя при адсорбции новых макромолекул [14, 15]. Встраивание новых макромолекул в структуру уже существующего адсорбционного слоя с целью достижения равновесной конформации требует дополнительных энергетических затрат системы и времени [13].

Исследуемые нами полимеры (ПК, ПБМА и ПКЛ) имеют сильное сродство к поверхности адсорбента и характеризуются значительной энергией адсорбционного взаимодействия, что объясняется образованием прочных водородных связей между кислородом эфирных групп и свободными гидроксильными группами на поверхности аэросила. По данным ИК-спектроскопии в области 2880–4000 cm^{-1} нами была рассчитана энергия адсорбционного взаимодействия каждого из полимеров для концентраций 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл и ее изменение во времени (таблица).

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации полимера в растворе энергия адсорбционного взаимодействия уменьшается для всех исследуемых полимеров, что было отмечено нами ранее [9]. Данный эффект объясняется конформационными превращениями адсорбированных макромолекул, что подтверждается значениями доли связанных сегментов (таблица). В области очень разбавленных растворов ($C = 0,075$ г/100 мл) макромолекулы адсорбируются в плоской, вытянутой конформации с наибольшим числом контактов сегмент–поверхность ($p = 0,7–0,9$). При увеличении концентрации (0,300 и 0,600 г/100 мл) адсорбированные макромолекулы имеют меньшее число связей с активными центрами адсорбента, что приводит к уменьшению доли связанных сегментов ($p = 0,6–0,4$) (таблица).

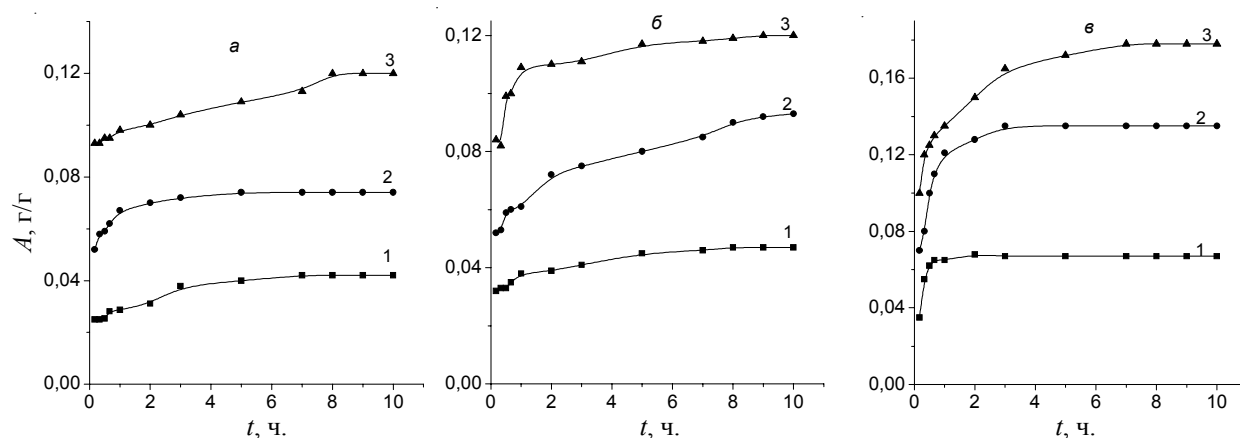


Рис. 1. Кинетические зависимости адсорбции ПК (а), ПБМА (б) и ПКЛ (в) из бинарных растворов в хлористом метиле при концентрациях полимеров: 0,075 (1), 0,300 (2) и 0,600 г/100 мл (3)

Таблица. Изменение во времени доли связанных сегментов (p), энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль) и теплоты адсорбции ($Q \cdot p$ кДж/моль) для разных концентраций полимеров (C , г/100 мл)

C , г/100мл	0,075			0,300			0,600		
Время, мин.	p	Q	$Q \cdot p$	p	Q	$Q \cdot p$	p	Q	$Q \cdot p$
бинарные растворы									
ПК (ПК-CH ₂ Cl ₂)									
10	0,95	22,8	21,6	0,58	22,0	12,8	0,5	21,6	10,4
600	0,86	22,4	19,3	0,54	21,9	11,8	0,45	21,2	8,8
ПБМА (ПБМА-CH ₂ Cl ₂)									
10	0,8	25,0	20,0	0,55	24,5	13,5	0,45	24,0	10,8
600	0,7	24,3	17,0	0,5	23,8	11,9	0,4	23,5	9,4
ПКЛ (ПКЛ-CH ₂ Cl ₂)									
10	0,95	25,6	24,3	0,6	25,0	15,0	0,5	24,8	12,4
600	0,85	25,3	21,5	0,53	24,8	13,1	0,45	24,3	10,5
тройные растворы									
ПБМА (ПК-ПБМА-CH ₂ Cl ₂)									
10	0,75	24,4	18,3	0,5	24,2	12,1	0,4	24,1	9,6
600	0,65	24,0	15,6	0,45	23,8	10,7	0,35	23,5	8,2
ПКЛ (ПК-ПКЛ-CH ₂ Cl ₂)									
10	0,6	25,1	15,0	0,4	24,8	9,9	0,25	24,5	6,1
600	0,5	25,0	12,5	0,3	24,4	7,3	0,15	24,2	3,6

Следует подчеркнуть, что, несмотря на одинаковую полярность исследуемых полимеров, обуславливающую одинаковую природу адсорбционного взаимодействия, хорошее термодинамическое качество хлористого метилена ($\chi_{12} < 0,5$) [5], равновесные значения адсорбции ПКЛ превышают таковые для ПБМА и ПК (рис. 1 а-в), что коррелирует со значениями энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции: ПКЛ имеет наибольшие значения этих величин по сравнению с ПБМА и ПК (таблица), т.к. менее громоздкие и более подвижные макромолекулы ПКЛ характеризуются большим сродством к поверхности аэросила в ряду ПКЛ-ПБМА-ПК и максимальными значениями адсорбции.

2. Тройные растворы

Изучение кинетики адсорбции из растворов смесей полимеров показало, что начальная стадия адсорбции,

как и в случае бинарных растворов, определяется диффузией макромолекул к твердой поверхности [9]. Следующий этап – формирование равновесного адсорбционного слоя, зависит от скорости проникновения и конформационных превращений (перегруппировок) адсорбированных макромолекул различной химической природы на поверхности адсорбента. Такие перегруппировки включают адсорбцию, десорбцию, обмен полимерных цепей компонентов смеси и требуют дополнительного времени для установления адсорбционного равновесия. Как и в случае адсорбции из бинарных растворов, лимитирующей стадией процесса является диффузия через плотный монослой адсорбированных молекул [14, 15].

Полученные нами ранее результаты адсорбционных исследований по влиянию термодинамической гибкости (жесткости) полярных цепей на селективность

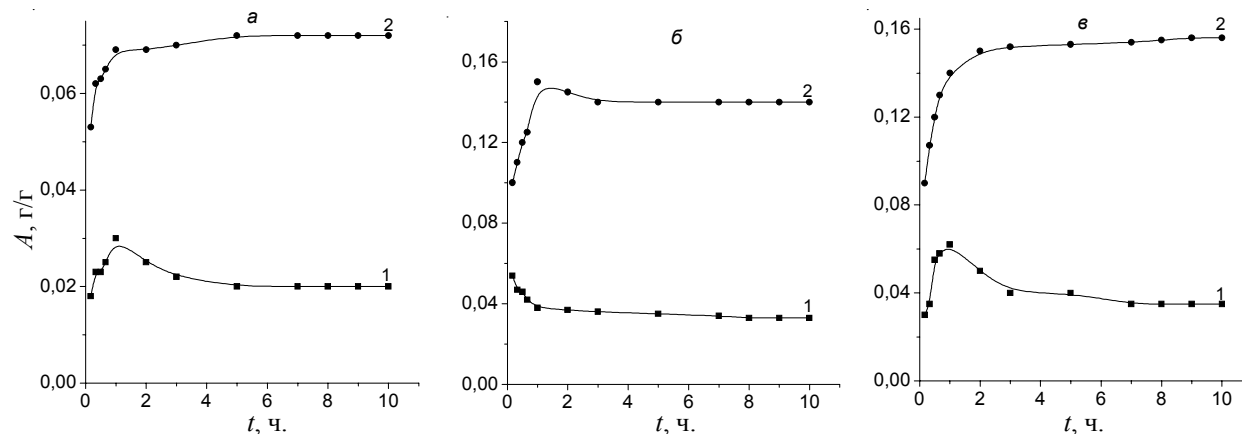


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции ПК (1) и ПБМА (2) из растворов их смесей в хлористом метилена при концентрации полимеров: 0,075 (а), 0,300 (б) и 0,600 г/100 мл (в)

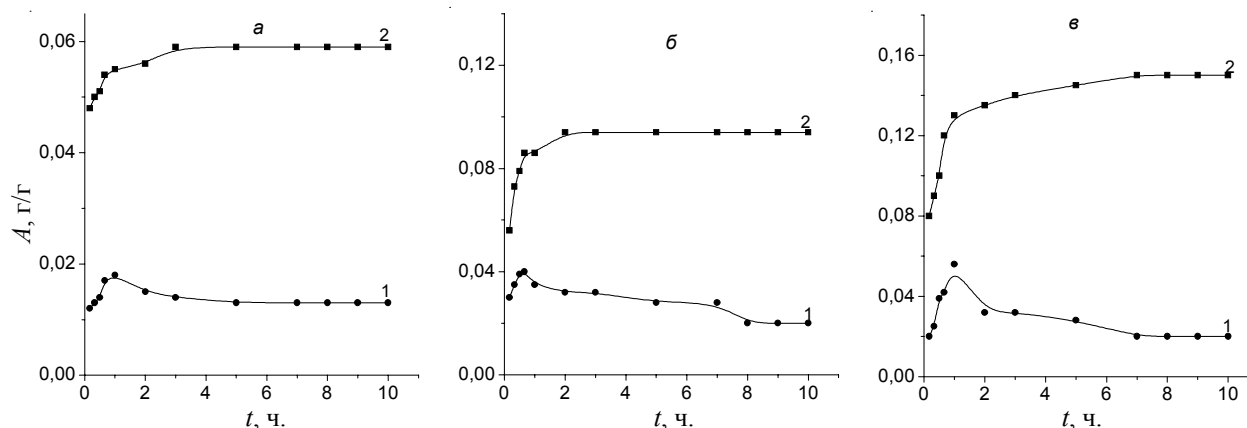


Рис. 3. Кинетические зависимости адсорбции ПК (1) и ПКЛ (2) из растворов их смесей в хлористом метилене при концентрации полимера: 0,075 (а), 0,300 (б), 0,600 г/100 мл (в)

адсорбции из смеси показали, что преимущественно адсорбирующимся компонентом является жесткоцепной полимер [9, 16–18]. Это подтверждается литературными данными [19, 20], из которых следует, что при адсорбции жесткие цепи теряют меньше энтропии, чем гибкие, и поэтому их адсорбция в термодинамическом отношении более благоприятна. Полимерные компоненты в изученных нами ранее системах характеризовались как одинаковой [17, 18], так и различной функциональностью [9, 16], но во всех случаях значительно отличались между собой величиной параметра термодинамической гибкости. В настоящей работе мы рассматриваем адсорбцию для полимерных систем, в которых компоненты характеризуются одинаковым сродством к адсорбенту, являются гибкоцепными и незначительно отличаются величиной параметра термодинамической гибкости и совместимостью. Изучение кинетики адсорбции для таких полимерных систем позволяет оценить адсорбционную активность каждого полимера при установлении адсорбционного равновесия.

На рис. 2 а–в и 3 а–в представлены кинетические зависимости адсорбции для полимерных смесей ПК–ПБМА– CH_2Cl_2 и ПК–ПКЛ– CH_2Cl_2 . Видно, что на кинетических кривых для ПК при адсорбции из обеих систем наблюдаются незначительные максимумы на начальной стадии. Наличие этих максимумов и дальнейшее их исчезновение свидетельствуют о том, что в процессе установления адсорбционного равновесия, первоначально адсорбировавшиеся гибкие цепи ПК замещаются более жесткими макромолекулами ПБМА ($\sigma = 2,1$) (рис. 2) и ПКЛ ($\sigma = 1,37$) (рис. 3). Таким образом, подтверждается факт преимущественной адсорбции из смеси более жесткоцепного компонента.

Как преимущественно адсорбирующиеся компоненты смеси ПБМА и ПКЛ вносят основной вклад в суммарное адсорбционное взаимодействие в смеси. Это следует из анализа контура полосы валентных колебаний групп SiOH аэросила с адсорбированными

полимерами. Форма контура указанной полосы, характеризующей суммарное адсорбционное взаимодействие обоих полимеров с функциональными группами адсорбента, сопоставима с формой полосы связанных групп SiOH при адсорбции ПБМА (система I) и ПК (система II) из бинарных растворов. Адсорбция ПК из смеси незначительна, но его влияние на адсорбцию ПБМА и ПКЛ весьма существенно. При адсорбции из смеси ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 ПБМА адсорбируется преимущественно и в большей степени, чем из бинарных растворов (рис. 1, 2). В то же время для системы ПК–ПКЛ– CH_2Cl_2 адсорбция преимущественно адсорбирующегося ПКЛ меньше, чем из бинарного раствора (рис. 1, 3).

С величинами адсорбции ПБМА и ПКЛ из растворов их смесей согласуются и данные по теплоте адсорбции: суммарная теплота адсорбции для системы ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 больше, чем для ПБМА из бинарного раствора. Для ПКЛ наблюдается иной характер адсорбции, что видно из таблицы.

Полученные адсорбционные результаты необходимо рассматривать с учетом особенностей структурообразования в несовместимых (ПБМА–ПК– CH_2Cl_2) и совместимых (ПК–ПКЛ– CH_2Cl_2) системах [5].

В смесях несовместимых полимеров наблюдается увеличение степени ассоциации одного полимера в присутствии другого [21, 22], что объясняется изменением термодинамического качества растворителя, о чем можно судить по уменьшению второго вириального коэффициента и радиуса инерции макромолекул полимера [22]. Ухудшением термодинамического качества смешанного растворителя (полимер+растворитель) объясняется и большая адсорбция ПБМА из смеси с ПК, по сравнению с его адсорбцией из бинарного раствора (рис. 1, 2).

Для смесей совместимых полимеров процессы структурообразования протекают с образованием совместных структур [23, 24]. Можно предположить, что образующиеся совместные агрегаты в системе ПК–ПКЛ– CH_2Cl_2 затрудняют адсорбцию ПКЛ, поэтому из

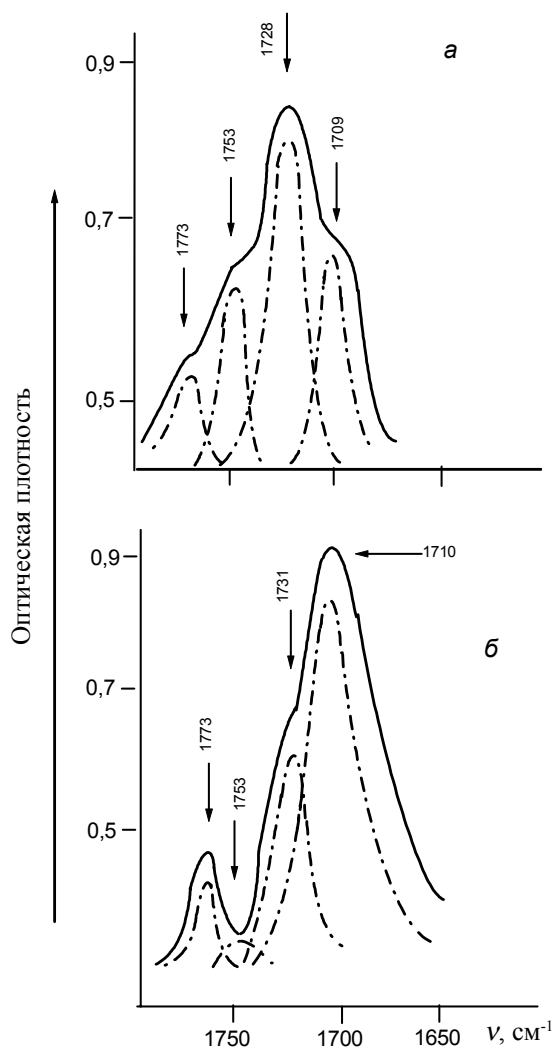


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила в интервале валентного поглощения групп С=О для двух систем ПК–ПБМА (а) и ПК–ПКЛ (б) Экспериментальные (—) и после графического разделения кривые (---)

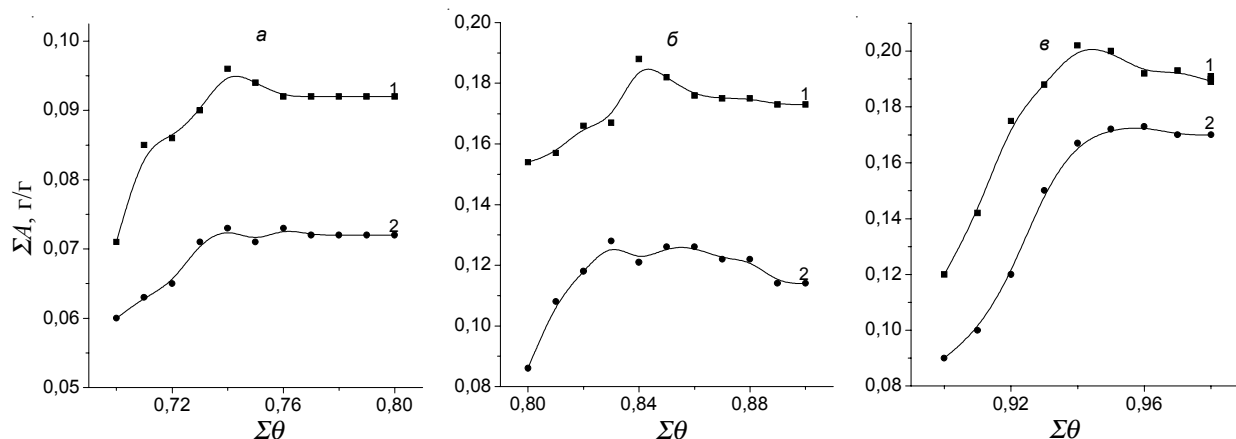


Рис. 5. Суммарная адсорбция в зависимости от степени заполнения поверхности для систем ПК–ПБМА (1) и системы ПК–ПКЛ (2) при концентрациях: 0,075 (а), 0,300 (б) и 0,600 г/100 мл (в)

смеси он адсорбируется в меньшей степени, чем из бинарного раствора (рис. 1, 3).

О различном характере структурообразования в исследуемых смесях ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 и ПКЛ–ПК– CH_2Cl_2 свидетельствуют и полученные ИК-спектры данных полимеров в области валентных колебаний С=О групп (рис. 4а, б). Разложение контура полос валентных колебаний карбонильных групп на составляющие проводили с использованием методики, предложенной в работах [12, 13]. Такой анализ позволил с достаточной достоверностью выделить в спектрах исследуемых полимеров полосы валентных колебаний связанных и свободных С=О групп. Из рис. 4а следует, что для несовместимой системы (1) для всех концентраций (0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл) в ИК-спектре проявляются полосы связанных карбонильных групп обоих полимеров ПБМА (1709 cm^{-1}) и ПК (1753 cm^{-1}).

Сравнивая интенсивности полос связанных и свободных С=О групп, мы рассчитали долю связанных сегментов (р). Из рис. 4а хорошо видно, что для преимущественно адсорбирующегося ПБМА значения р больше, чем для ПК (таблица). Наличие связанных карбонильных групп ПБМА и ПК, а также представленные изотермы адсорбции (рис. 2а–в) свидетельствуют об одновременной и независимой адсорбции этих полимеров из растворов их смесей, что служит подтверждением имеющихся в литературе данных об особенностях структурообразования в термодинамически несовместимых системах полимер–полимер–растворитель [21, 22] о существовании в тройных растворах ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 индивидуальных структур каждого полимера.

Для совместимой системы ПКЛ–ПК– CH_2Cl_2 в ИК-спектре (рис. 4б) наблюдаются в основном связанные С=О группы ПКЛ, полоса связанных С=О групп ПК практически не проявляется и ее изменение находится в пределах погрешности измерения. Можно предположить, что наличие совместных

структур затрудняет связывание с поверхностью ПК, адсорбирующегося в меньшей степени. В то же время для преимущественно адсорбирующегося ПКЛ наблюдается очень интенсивная полоса связанных карбонильных групп при $\nu = 1710 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4б).

Адсорбционную активность двух систем, полимерные компоненты которых характеризуются одной функциональностью, но отличаются совместимостью, наглядно иллюстрирует рис. 5. Представленные на этом рисунке кривые показывают, что суммарная адсорбция для несовместимой системы ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 больше, чем для совместимой ПКЛ–ПК– CH_2Cl_2 во всем исследованном концентрационном интервале. Можно предположить, что существующие в несовместимых системах индивидуальные структуры каждого компонента адсорбируются в большей степени, чем совместные кластеры из совместимых систем. Подтверждением этому являются рассчитанные нами значения суммарных теплот адсорбции (таблица). Для несовместимых систем, в которых имеются индивидуальные структуры каждого полимера, теплоты адсорбции из бинарных растворов и их смесей соизмеримы: суммарная адсорбция ПБМА и ПК из тройных растворов ПБМА–ПК– CH_2Cl_2 больше,

чем из бинарных.

Для совместимой системы ПКЛ–ПК– CH_2Cl_2 теплоты адсорбции, как и величина адсорбции из смесей полимеров, меньше, чем из бинарных растворов.

Выводы

Таким образом, полученные экспериментальные данные по кинетике адсорбции смесей полимеров показывают, что механизм адсорбционного взаимодействия определяется, в первую очередь, энергией и теплотой адсорбции.

В работе подтвержден ранее установленный факт преимущественной адсорбции жесткоцепных полимеров по сравнению с гибкоцепными. Экспериментально показано, что для несовместимой системы (I) теплоты адсорбции из бинарных растворов и смесей соизмеримы.

Для совместимой системы (II) теплота адсорбции из бинарных растворов значительно больше, чем из растворов смесей полимеров. Полученные суммарные значения теплот и величин адсорбции хорошо согласуются между собой, позволяя объяснить механизм адсорбционных процессов в изученных системах.

Литература

1. Lipatov Yu.S. Adsorption of polymer in mixed polymer systems // Encyclopedia of Surface and Colloid Sci. - New York: Marcel Dekker, 2004. - P. 1-18.
2. Bhattacharya S., Hsu H.B., Milchev A., Rostiashvili V.G., Vilgis T.A. // Macromolecules. - 2008. - **41**, N 8. - P. 2920-2930.
3. Hershkovits E., Tannenbom A., Tnnenbom R. // Macromolecules. - 2008. - **41**, N 8. - P. 3190-3198.
4. Нератова И.В., Павлов А.С., Халатур П.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2010. - **52**, № 1. - С. 89-106.
5. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров т.1. Свойства растворов и смесей полимеров. - Киев: Наук. думка. - 1984. - 374 с.
6. Bernstein R.E., Cruz C.A., Paul D.R., Barlov J.W. // Macromolecules. - 1977. - **10**, N 3. - P. 681-686.
7. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds Halsted. - Press Wiley: New York, 1975. - 459 p.
8. Lipatov Yu.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // Composite Interfaces - 1994. - **2**, N 1. - P. 53-69.
9. Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2009. - **51**, № 7. - С. 1155-1164.
10. 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.
11. Dietz E. // Makromol. Chem. - 1976. - **177**. - P. 2113-2137.
12. Молекулярная спектроскопия. / Под. ред. М.В. Тонкова. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. - 200с.
13. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Т.А., Котомин С.В., Купцов С.А., Ионин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г. // Высокомолекуляр соединения. Сер. А. - 1999. - **41**, № 8. - С. 1331-1340
14. Couzis A., Gulari E. // Macromolecules. - 1994. - **27**, N 13. - P. 3580-3588.
15. Babak V.G., Boury F. // Colloids Surf. A. - 2004. - **243**, № 1-3. - P. 33-42.
16. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // J. Colloid and Interface Sci. - 2006. - **294**, N 2. - P. 273-280.
17. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G., Maslak Yu. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects - 2007. - **299**, N 1-3. - P. 239-246.
18. Chornaya V., Lipatov Yu., Todosijchuk T., Menzheres G., Maslak Yu. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects - 2008. - **318**, N 1-3. - P. 53-61.
19. Sintes N., Sumithra K., Straude E. // Macromolecules - 2001. - **34**, N 5. - P. 1352-1357.
20. Kramarenko E.Yu., Winkler R.G., Khalature P.G., Khoklov A.R., Reineker P. // J. Chem. Phys. - 1996. - **104**, № 12. - P. 4806-4814.
21. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Сигаева Н.Н. // Пласт. массы. - 2003. - № 4. - С. 11-15.
22. Кулезнев В.Н., Wolf В.А., Пожарнова Н.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2002. - **44**, № 3. - С. 512-515.
23. Righetti M.C., Di Lorenzo M.L., Angiuli M., Tomba-ri E., La Pietra P. // Europ. Polym. J. - 2007. - **43**, N 11.

- P. 4726-4738.

24. *Hameed Nishar, Guo Qipeng.* // Polymer. - 2008. - 49, N 4. - P. 922-933.

Поступила в редакцию 12 марта 2012 г.

Кінетика адсорбції із суміші полімерів. Вплив сумісності і термодинамічної гнучкості полімерних ланцюгів

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

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

Методом ІЧ-спектроскопії досліджена кінетика адсорбції із полімерних сумішей, компоненти яких характеризуються однією функціональністю, але відрізняються гнучкістю полімерних ланцюгів і термодинамічною сумісністю. Розраховані величини адсорбції, частки зв'язаних сегментів, енергія адсорбційної взаємодії, теплота адсорбції і ступінь заповнення поверхні залежно від концентрації полімерів у розчині. Показано, що переважно адсорбуючим є більш жорстколанцюговий полімер з більшим значенням параметра термодинамічної гнучкості (жорсткості). Структура адсорбційного шару підтверджується даними ІЧ-спектроскопії і залежить від сумісності полімерів у досліджуваних системах.

Ключові слова: адсорбція, кінетика, термодинамічна гнучкість (жорсткість) полімерних ланцюгів, сумісність.

Kinetics of adsorption from mixtures of polymers. Effect of compatibility and thermodynamic flexibility of polymer chains

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

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkive shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The study of the kinetics of adsorption from solutions of mixtures of polymers with components of the same functionality but different flexibility and thermodynamic compatibility of polymer chains has been done. Adsorption parameters, such as an adsorption value, bound segment fraction, adsorption interaction energy, heat of adsorption, and the adsorption surface coverage were determined by infrared spectroscopy depending on polymer solution concentrations. It was shown that polymer with rigid polymer chains having great value of thermodynamic flexibility (rigidity) adsorbs preferentially. According to the IR-spectroscopy data adsorption layer structure depends on the polymers compatibility in the examined solutions.

Key words: adsorption, kinetics, thermodynamic flexibility (rigidity) of polymer chains, compatibility.