

УДК 54(64+183):544.723.3

В.Н.Чорная, Г.Я.Менжерес, Т.Т.Тодосийчук**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ**

Изучена кинетика адсорбции полимеров, отличающихся полярностью (поли-ε-капролактон и полибутадиен), в зависимости от молекулярной массы. Рассчитаны значения доли связанных сегментов, степени заполнения поверхности, энергии и теплоты адсорбции. Обсуждается влияние полярности исследуемых полимеров на структуру адсорбционного слоя.

ВВЕДЕНИЕ. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в области адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях, вопросы, связанные с теоретическим описанием процесса и экспериментальным обоснованием основных закономерностей, по-прежнему остаются в центре внимания [1—3]. Это связано с тем, что процессы адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях представляют большой интерес с точки зрения развития представлений об адгезии, структуре и свойствах полимерных композиционных материалов [4, 5]. В последних важнейшие свойства определяются межфазным или адсорбционным взаимодействием на границе раздела двух фаз полимер—твердое тело. Условия возникновения адсорбционных связей на границе раздела должны зависеть от свойств макромолекулы — ее химической природы, молекулярной массы и гибкости полимерной цепи. Отсюда вытекает важность исследования адсорбции полимеров разной полярности, которая определяется химической природой, в зависимости от длины полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы гибкоцепных полимеров различных молекулярных масс: поли-ε-капролактон (ПКЛ) ($M_w = 2000, 30000, 100000$; параметр термодинамической гибкости $\sigma = 1.37$; дипольный момент $\mu = 0.7 \cdot 10^{-29}$ к.м.) и цис-1,4-полибутадиеновый каучук (ПБ) ($M_w = 3000, 50000, 130000$; $\sigma = 1.7$; $\mu = 0$).

Адсорбцию проводили на аэросиле А-300, который перед экспериментом прокачивали в муфельной печи при температуре 600 °С для уда-

ления физически связанной воды. В качестве растворителей использовали хлористый метилен (CH_2Cl_2) для ПКЛ и четыреххлористый углерод (CCl_4) — для ПБ.

Исследовали бинарные разбавленные растворы ($C < C^*$) с концентрацией каждого полимера 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Значения критических концентраций для исследуемых полимеров определены по методике, представленной в работе [6]: $C^*_{\text{ПКЛ}(2000)} = 7.4$, $C^*_{\text{ПКЛ}(30000)} = 4.5$, $C^*_{\text{ПКЛ}(100000)} = 3.0$, $C^*_{\text{ПБ}(3000)} = 3.5$, $C^*_{\text{ПБ}(50000)} = 2.2$; $C^*_{\text{ПБ}(130000)} = 0.6$ г/100 мл.

Величину адсорбции (A , г/г) для каждого полимера рассчитывали по изменению его концентрации до и после адсорбции по данным ИК-спектроскопии. Концентрацию ПКЛ определяли по полосе валентных колебаний карбонильных групп при 1733 см^{-1} , концентрацию ПБ — по полосе валентных колебаний $-\text{CH}=\text{CH}$ -групп при 3009 см^{-1} .

Для характеристики структуры адсорбционного слоя используются значения доли связанных сегментов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, так как, в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, при адсорбции полимеров не все сегменты полимерной цепи могут быть связаны с поверхностью адсорбента одновременно. В работе [7] предложен метод определения доли связанных сегментов (p) по данным ИК-спектроскопии, который и был использован нами для оценки структуры адсорбционных слоев, образующихся в системах ПКЛ— CH_2Cl_2 —аэросил, ПБ— CCl_4 —аэросил.

Долю связанных сегментов рассчитывали по формуле:

© В.Н.Чорная, Г.Я.Менжерес, Т.Т.Тодосийчук, 2014

$$p = (D + \epsilon_1)/L \cdot \Delta C \cdot (\epsilon_1 + \epsilon_2), \quad (1)$$

где $D = \lg I/I_0$ — оптическая плотность в максимуме поглощения функциональных групп; L — толщина кюветы; ΔC — разность между исходной и равновесной концентрацией полимера; ϵ_1, ϵ_2 — коэффициенты экстинкции для свободных и связанных сегментов в максимуме поглощения [8].

Степень заполнения поверхности зависит от доли гидроксильных групп аэросила, участвующих в адсорбционном взаимодействии, и определяется по методике, предложенной в работах [9, 10], в которой по данным ИК-спектроскопии оценивается интегральная интенсивность полос связанных и свободных SiOH-групп аэросила в области валентных колебаний. Долю SiOH-групп, связанных макромолекулами ПКЛ и ПБ, рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\theta_{\text{ПКЛ}} = S_{\text{S,ПКЛ}} / (S_{\text{ОН,3660}} + S_{\text{S,ПКЛ}}); \quad (2)$$

$$\theta_{\text{ПБ}} = S_{\text{S,ПБ}} / (S_{\text{ОН,3660}} + S_{\text{S,ПБ}}), \quad (3)$$

где S — относительная интегральная интенсивность, пропорциональная соответственно: $S_{\text{ОН,3660}}$ — количеству свободных гидроксильных групп; $S_{\text{S,ПКЛ}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных карбонильными группами ПКЛ; $S_{\text{S,ПБ}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных -СН-группами ПБ, соседними с двойной связью.

Использование метода ИК-спектроскопии позволяет также определить энергию взаимодействия адсорбированных макромолекул с функциональными группами аэросила и теплоту адсорбции [11—13].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Тензор-37 с Фурье-преобразованием фирмы Bruker Optik (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составила 5 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Многочисленные экспериментальные данные [14—16] указывают на то, что основным фактором, влияющим на характер адсорбции, является химическая природа полимеров: строение полимерной молекулы, ее полярность (наличие активных функциональных групп), определяющих сродство полимера к твердой поверхности и конформации адсорбированных цепей. Скорость установления адсорбционного равновесия, величина адсорбции также зависят от химической

природы полимера, его молекулярной массы. Кинетические исследования адсорбции (A , г/г), определение доли связанных сегментов (p), степени заполнения поверхности (θ), энергии и теплоты адсорбции (Q , кДж/моль) дают возможность проследить за формированием во времени конформаций адсорбированных макромолекул, характеризующих толщину и структуру адсорбционного слоя.

На рис. 1, 2 приведены кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПКЛ в CH_2Cl_2 (рис. 1) и ПБ в CCl_4 (рис. 2) для трех

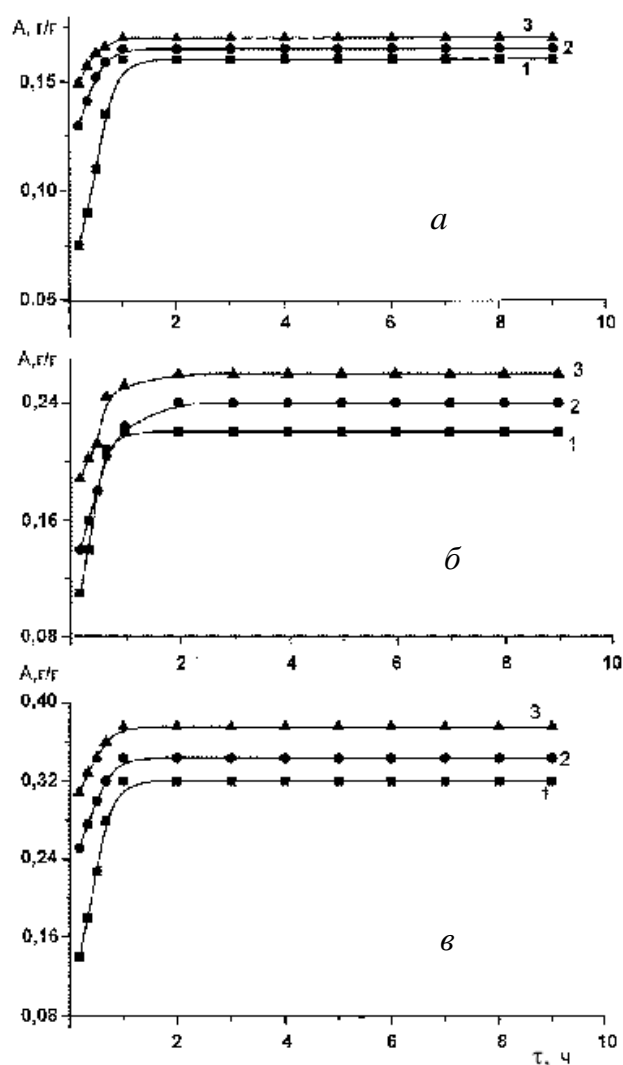


Рис. 1. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПКЛ— CH_2Cl_2 при концентрации 0.075 (а), 0.3 (б), 0.6 (в) г/100 мл для молекулярных масс 2000 (1), 30 000 (2), 100 000 (3).

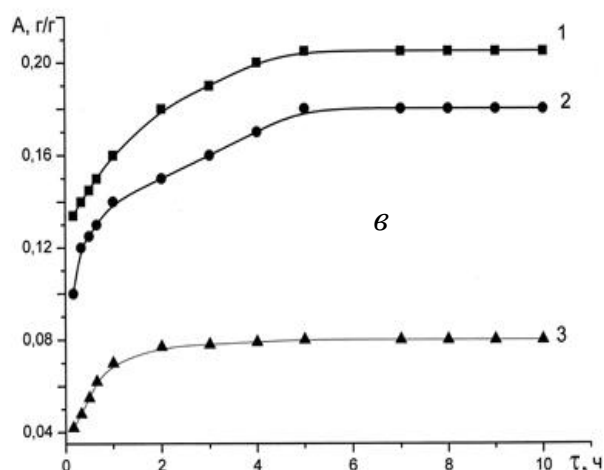
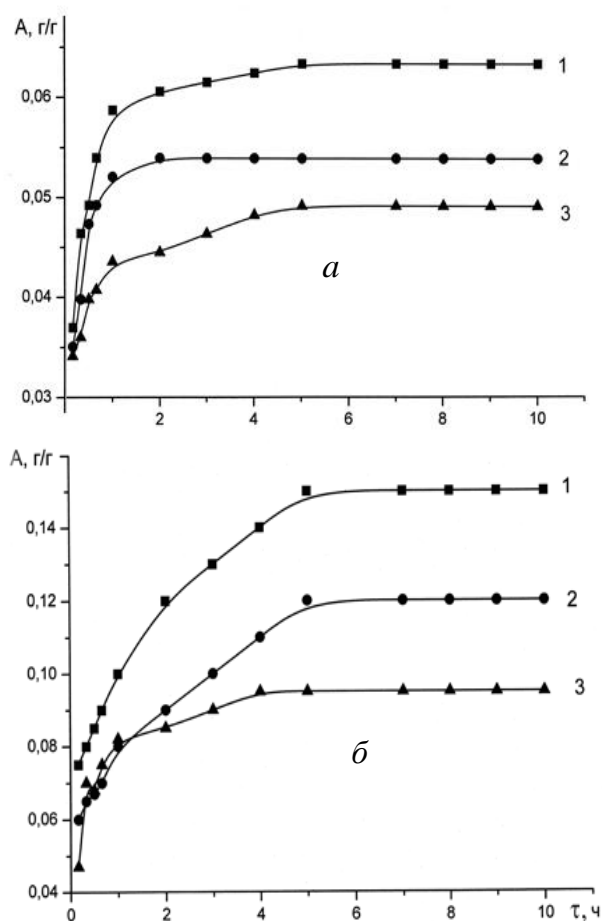


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПБ— CCl_4 при трех молекулярных массах: 1 — $3 \cdot 10^3$; 2 — $50 \cdot 10^3$; 3 — $130 \cdot 10^3$ и трех концентрациях: а — 0.075; б — 0.3; в — 0.6 г/100 мл.

значений молекулярных масс и трех концентраций полимеров — 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Как было сказано выше, для исследованных молекулярных масс ПКЛ и ПБ — это область разбавленных растворов ($C < C^*$), кроме ПБ с молекулярной массой 130 000, для которого концентрация 0.6 г/100 мл — критическая концентрация ($C = C^*$), соответствующая началу перекрывания макромолекулярных клубков. Из рисунков видно, что для всех молекулярных масс и концентраций адсорбция ПКЛ и ПБ увеличивается во времени, кинетические кривые асимптотически приближаются к равновесным значениям. По мере заполнения поверхности количество полимера, которое связывается с адсорбентом за единицу времени (скорость адсорбции), уменьшается, что характерно для всех концентраций и молекулярных масс ПКЛ и ПБ.

Определение скорости адсорбции показало, что общим для обоих полимеров является уве-

личение этой величины при уменьшении молекулярной массы. Для исследованных молекулярных масс ПКЛ и ПБ скорость адсорбции максимальна в первый момент контакта раствора с поверхностью адсорбента. Определяющим фактором при этом является скорость диффузии макромолекул к поверхности. Гибкоцепные макромолекулы ПКЛ и ПБ меньших молекулярных масс, характеризующиеся большей подвижностью, гораздо быстрее диффундируют к поверхности адсорбента.

Однако влияние молекулярной массы ПКЛ и ПБ на величину адсорбции существенно отличается: при достижении равновесия для полярного ПКЛ с увеличением молекулярной массы наблюдается рост адсорбции, для неполярного ПБ с ростом молекулярной массы адсорбция уменьшается. Кроме того, равновесное значение адсорбции ПКЛ при всех исследованных молекулярных массах выше, чем ПБ.

Такой характер адсорбции ПКЛ и ПБ приводит к формированию различных по структуре адсорбционных слоев, которые мы оценивали по доле связанных сегментов. На рис. 3 представлена зависимость доли связанных сегментов ПКЛ и ПБ от $\log M$. Как видно из рисунка, для полярного ПКЛ наблюдаются максимальные величины доли связанных сегментов p (от 0.5 до 1 в зависимости от концентрации) и уве-

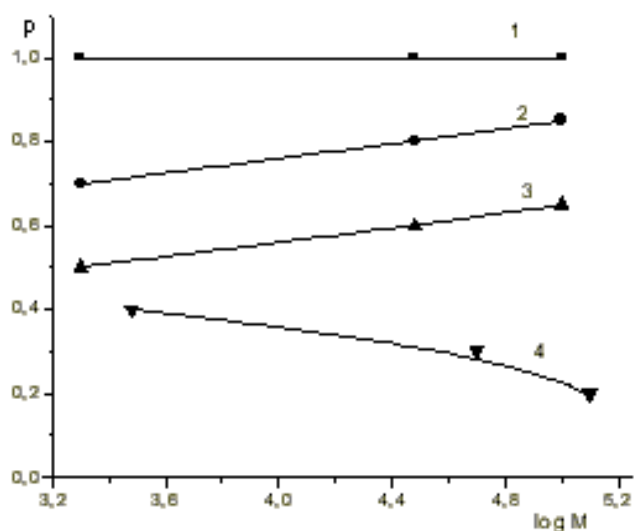


Рис. 3. Зависимость доли связанных сегментов от молекулярной массы ПКЛ (1–3) и ПБ (4) при концентрациях: 1 — 0.075; 2 — 0.3; 3 — 0.6 г/100 мл; 4 — (0.075–0.6 г/100 мл).

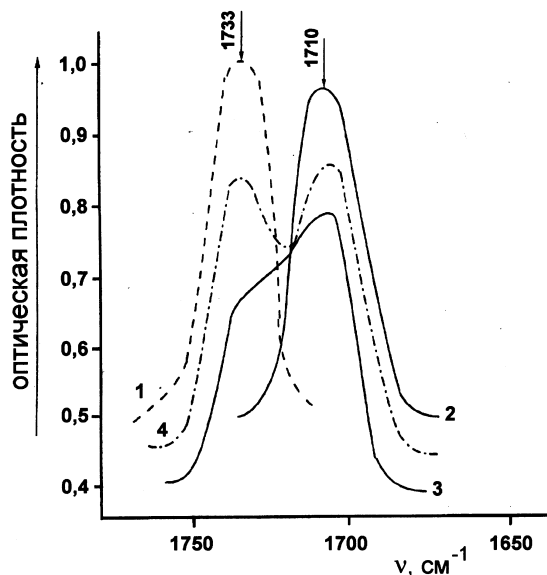


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров ПКЛ в интервале валентных колебаний групп $C=O$: 1 — ПКЛ в растворе до адсорбции; 2–4 — гели аэросила после адсорбции из растворов различных концентраций (2 — 0.075, 3 — 0.3, 4 — 0.6 г/100 мл).

личение p с ростом молекулярной массы. Для неполярного ПБ доля связанных сегментов значительно меньше (0.18–0.4), практически не зависит от концентрации и уменьшается с ростом молекулярной массы. Полученные данные сви-

детельствуют о том, что конформации адсорбированных макромолекул существенно зависят от молекулярной массы и полярности полимерных молекул.

В области очень разбавленных растворов $C \ll C^*$ ($C = 0.075$ г/100 мл) значение p для ПКЛ исследованных молекулярных масс равно единице (рис. 3, кривая 1), то есть адсорбированные молекулы ПКЛ на поверхности адсорбента имеют плоские конформации, обеспечивающие максимальное число контактов с активными центрами адсорбента.

С ростом концентрации и молекулярной массы полярного ПКЛ конформации его адсорбированных макромолекул изменяются; как видно из данных ИК-спектроскопии (рис. 4), положение и форма полосы поглощения валентных колебаний групп $-C=O$ изменяются в зависимости от концентрации раствора ПКЛ. Если для концентрации 0.075 г/100 мл наблюдается только одна полоса валентных колебаний связанных карбонильных групп (спектр 2), то при увеличении концентрации происходит перераспределение интенсивности этой полосы и, наряду с колебаниями связанных групп $-C=O$, в ИК-спектре регистрируются и колебания свободных карбонильных групп (спектр 3), интенсивность которых возрастает при концентрации 0.6 г/100 мл (спектр 4). Это свидетельствует о том, что при увеличении концентрации раствора конформация адсорбированных макромолекул ПКЛ переходит от полностью плоской ($p = 1$) к чередованию последовательностей связанных участков цепи и фрагментов с участками петель и хвостов ($p = 0.6$ –0.9).

Величина p для ПКЛ зависит от степени покрытия поверхности и имеет максимальное значение при наименьшей θ (табл. 1). С ростом молекулярной массы при одной и той же концентрации раствора степень заполнения поверхности возрастает, а изменение p свидетельствует о структурной перестройке адсорбционного слоя при заполнении поверхности.

Значительное сродство макромолекул ПКЛ к поверхности аэросила обусловлено образованием при адсорбции водородных связей между кислородом эфирной группы и свободными гидроксильными группами на поверхности адсорбента [17]. Расчет энергии адсорбционного взаимодействия показал, что для ПКЛ эта величина

Т а б л и ц а 1

Изменение во времени (τ , мин) энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), теплоты адсорбции ($Q_{\text{адс}}$, кДж/ моль), степени заполнения поверхности (θ) для ПКЛ из бинарных растворов трех молекулярных масс

τ	$c_1 = 0.075$ г/100 мл			$c_2 = 0.3$ г/100 мл			$c_3 = 0.6$ г/100 мл		
	Q	$Q_{\text{адс}}$	θ	Q	$Q_{\text{адс}}$	θ	Q	$Q_{\text{адс}}$	θ
$M = 2000$									
10	25.8	25.8	0.80	25.0	20.0	0.88	24.9	11.1	0.90
600	25.6	25.6	0.82	25.6	15.4	0.92	25.0	8.0	0.93
$M = 30000$									
10	25.9	25.9	0.82	25.5	21.6	0.90	25.3	11.6	0.91
600	25.8	25.8	0.85	25.1	17.6	0.95	25.4	10.1	0.95
$M = 100000$									
10	25.6	25.6	0.85	25.3	24.8	0.94	25.3	12.6	0.94
600	25.8	25.8	0.86	25.4	20.3	0.97	25.4	11.43	0.98

имеет значение 25.4—25.8 кДж/моль (табл. 1) и практически не зависит от молекулярной массы и концентрации, так как относится только к парным взаимодействиям сегмент—поверхность. Более полно адсорбционное взаимодействие характеризуется теплотой адсорбции, которая учитывает адсорбцию макромолекулы в целом. В области разбавленных растворов при $C = 0.075$ г/100 мл, где доля связанных сегментов ПКЛ равна 1, значения энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции совпадают (табл. 1), что указывает на максимальное связывание макромолекул ПКЛ с группами SiOH аэросила.

С ростом концентрации ПКЛ теплота адсорбции уменьшается в результате конформационных изменений в структуре адсорбционного слоя. С ростом молекулярной массы ПКЛ

в условиях адсорбционного равновесия при $C = \text{const}$ теплота адсорбции и степень заполнения поверхности возрастают, что объясняется увеличением числа контактов карбонильных групп полимера с активными центрами адсорбента.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что гибкие неполярные макромолекулы при адсорбции на твердой поверхности также испытывают существенные конформационные изменения [18]. В отличие от полярных макромолекул они образуют адсорбционные слои с относительно короткими участками полимерной цепи, непосредственно взаимодействующими с поверхностью и значительными участками, направленными в

объем раствора [19].

Рассчитанные нами значения доли связанных сегментов для гибкого неполярного полибутилена, характеризующие структуру адсорбционного слоя, представлены на рис. 3 и согласуются с литературными данными [18, 19].

Из данных табл. 2 следует, что конформация макромолекулы на поверхности непосредственно зависит от длины полимерной цепи, то есть от молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы ПБ уменьшается число контактов сегмент—поверхность, в адсорбционном слое начинают преобладать адсорбированные макромолекулы с большими фрагментами петель и хвостов, направленными в объем раствора. Такой механизм адсорбционного взаимодействия ПБ, в зависимости от молекулярной массы, подтверждают и полученные данные по теплоте адсорб-

Т а б л и ц а 2

Изменение во времени (τ , мин) значения энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), теплоты адсорбции ($Q \cdot p$, кДж/моль), степени заполнения поверхности (θ) для ПБ из бинарных растворов трех молекулярных масс (концентрационный интервал 0.075—0.6 г/100 мл)

τ	Q			$Q \cdot p$			θ		
	$M = 3 \cdot 10^3$	$M = 50 \cdot 10^3$	$M = 130 \cdot 10^3$	$M = 3 \cdot 10^3$	$M = 50 \cdot 10^3$	$M = 130 \cdot 10^3$	$M = 3 \cdot 10^3$	$M = 50 \cdot 10^3$	$M = 130 \cdot 10^3$
10	22.7	21.5	20.5	10.22	7.53	5.0	0.70	0.60	0.50
600	22.3	21.0	20.0	8.92	6.3	3.86	0.75	0.70	0.55

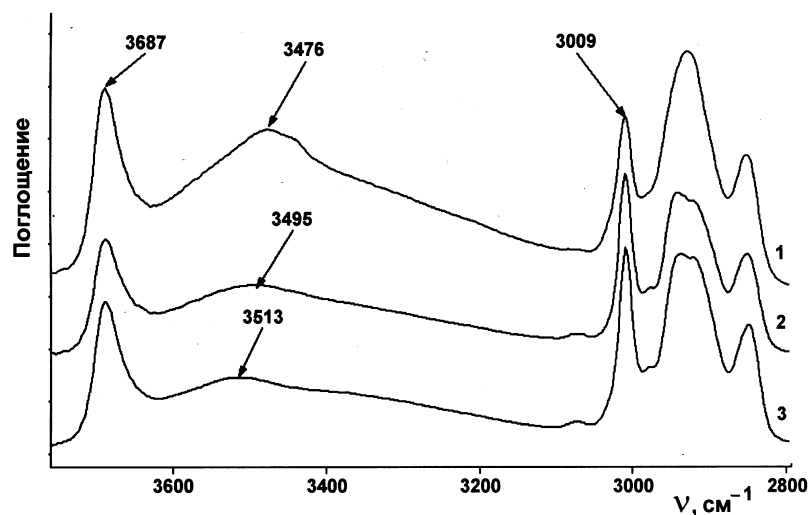


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ПБ трех молекулярных масс (спектр 1 — $3 \cdot 10^3$; 2 — $50 \cdot 10^3$; 3 — $130 \cdot 10^3$) из бинарных растворов в области валентных колебаний SiOH-групп.

ции, степени заполнения поверхности (табл. 2). Из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, видно, что с ростом длины цепи величины указанных параметров уменьшаются. Следовательно, сродство макромолекул ПБ к поверхности адсорбента, критерием которого является энергия адсорбционного взаимодействия, при увеличении молекулярной массы уменьшается.

Дополняют и объясняют полученные адсорбционные зависимости для ПБ и представленные фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции полибутадиена трех молекулярных масс (рис. 5). Из рисунка видно, что 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 [9]. С ростом молекулярной массы полоса смещается в область больших волновых чисел: для ПБ с молекулярной массой $3\ 000$ она соответствует 3476 см^{-1} , для ПБ с молекулярной массой $50\ 000$ — 3495 см^{-1} . Такое смещение полосы в высокочастотную область свидетельствует об уменьшении энергии адсорбционного взаимодействия и, соответственно, теплоты адсорбции (табл. 2). Кроме смещения полосы, характеризующей адсорбционное взаимодействие, наблюдается и существенное уменьшение ее относительной интенсивности и интег-

ральной интенсивности, что приводит к уменьшению величины адсорбции с ростом молекулярной массы.

Учитывая приведенные выше адсорбционные результаты для ПБ по доле связанных сегментов (рис. 3), теплоте адсорбции (табл. 2), можно предположить, что существующие продолжительные участки петель и хвостов в адсорбированных молекулах полибутадиена играют роль сетки с высокой плотностью зацеплений, затрудняющей в дальнейшем адсорбционное взаимодействие (рис. 2).

ВЫВОДЫ. Таким образом, при изучении кинетики адсорбции из бинарных растворов полимеров различной химической природы

(поли- ϵ -капролактон и полибутадиен) показано, что именно полярность определяет конформации адсорбированных макромолекул, от которых, в конечном итоге, и зависит равновесное значение величины адсорбции. Конформации адсорбированных макромолекул, прежде всего, определяются наличием в полимерной цепи свободных активных реакционно-способных групп, определяющих адсорбционную активность полимерных молекул.

В настоящей работе конформации адсорбированных макромолекул, характеризующие структуру адсорбционного слоя, оценены долей связанных сегментов. Показано, что доля связанных с поверхностью сегментов является функцией концентрации раствора, присутствия в нем макромолекул разной длины (молекулярной массы), а также зависит от химической природы исследуемых полимеров и их полярности.

Установлено, что для полярного полимера (ПКЛ) с ростом молекулярной массы доля связанных сегментов увеличивается, то есть адсорбционный слой обогащается адсорбированными макромолекулами с большим количеством контактов сегмент—поверхность, что способствует увеличению адсорбционных характеристик (теплоты адсорбции и величины адсорбции).

Для неполярного компонента (ПБ) увеличение длины цепи приводит к уменьшению доли связанных сегментов, то есть в адсорбционном

слое преобладают адсорбированные макромолекулы со значительными участками петель и хвостов, не взаимодействующих с поверхностью адсорбента, что приводит к уменьшению как теплоты адсорбции, так и величины адсорбции.

Можно констатировать, что с ростом молекулярной массы для полярного ПКЛ средство к поверхности аэросила увеличивается, в то время как для неполярного ПБ наблюдается противоположная зависимость.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику адсорбції полімерів, які відрізняються полярністю (полі-ε-капролактон і полібутадієн) у залежності від молекулярної маси. Розраховано значення долі зв'язаних сегментів, ступеня заповнення поверхні, енергії і теплоти адсорбції. Обговорюється вплив полярності досліджуваних полімерів на структуру адсорбційного шару.

SUMMARY. Adsorption kinetics of polymers with different polarity (poly-ε-caprolactone and polybutadiene) depending on their molecular weights was studied. The values of fraction of bound segments, surface coverage, energy and heat of adsorption were estimated. Both the effect of investigated polymers polarity on the adsorption layer structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Milchev A., Rostiashvili V., Bhattacharva S., Vilgis T.* // *Nanophenomena at Surfaces Springer Series in Surface Sciences.* -2011. - **47**, № 1. -P. 185—204.
2. *Linse P.* // *Soft Matter.* -2012. -**8**, № 7. -P. 5140—5150.

3. *Werzer O., Warr G., Atkin R.* // *Langmuir.* -2011. -**27**, № 7. -P. 3541—3549.
4. *Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -2012. -**54**, № 1. -С. 14—21.
5. *Guzman E., Ortega F., Baghdadli N. et al.* // *Applied Materials and Interfaces.* -2011. -**3**, № 8. -P. 3181—3188.
6. *Lipatov Yu.S., Todosiichuk T.T., Chornaya V.N.* // *Composite Interfaces.* -1994. -**2**, № 1. -P. 53—69.
7. *Peyster P., Tutas D., Stromberg S.* // *J. Polym. Sci.* -1967. -Pt A-1. -**5**, № 3. -P. 653—663.
8. *Луммл Л.* *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.* -М.: Мир, 1969.
9. *Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al.* // *Macromolecules.* -1988. -**21**, № 8. -P. 1059—1062.
10. *Yamagiwa S., Kawaguchi M., Kawarabayashi M. et al.* // *Ibid.* -1989. -**22**, № 9. -P. 2199—2203.
11. *Curthoys G., Davidov V. Ya., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V.* // *J. Colloid Interface Sci.* -1974. -**48**, № 1. -P. 58—72.
12. *Dietz E.* // *Makromol. Chem.* -1976. -**177**. -S. 2113—2137.
13. *Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosiichuk T.* // *J. Colloid Interface Sci.* -2004. -**272**, № 2. -P. 281—287.
14. *Cohen Stuart M. A., Cosgrove T., Vincent B.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* -1986. -**24**, № 1. -P. 143—239.
15. *Флур Г., Луклема Я.* *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. IV гл. Адсорбция полимеров* // Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера. -М.: Мир, 1986. -С. 182—260.
16. *Lipatov Yu.S.* // *Encyclopedia of surface and colloid science.* -New York: Marcel Dekker, 2004. -P. 1—18.
17. *Kangming Nie, Sixun Zheng, Fei Lu, Qingren Zhu* // *J. Polym. Sci. B.* -2005. -**43**, № 18. -P. 2594—2603.
18. *Radeva Tsetska* // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* -New York: Marsel Dekker, 2002. -P. 547—557.
19. *Esumi K.* // *Polymer Interfaces and Emulsions.* -New York: Marsel Dekker, 1999. -P. 467—508.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.10.2013