

УДК 54(64+183):532.77

Т.Т.Тодосийчук, В.Н.Чорная

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ  
ИЗ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Изучена адсорбция из бинарных полимер—растворитель и тройных полимер1—полимер2—растворитель систем в широком концентрационном интервале: разбавленные, умеренно разбавленные, концентрированные растворы. По концентрационной зависимости доли связанных сегментов и толщины адсорбционных слоев определены две критические концентрации:  $C^*_1$  — начало перекрывания полимерных клубков и  $C^*_2$  — клубки достигают  $\theta$ -размеров. Установлена корреляция адсорбционных результатов с оценкой концентрационной зависимости фрактальных размерностей пленок, полученных методом АСМ.

**ВВЕДЕНИЕ.** Одним из эффективных способов получения тонких наноразмерных полимерных пленок, позволяющих регулировать как толщину, так и их структуру, является адсорбция из бинарных и тройных растворов полимеров [1]. Возможность получения этим способом таких пленок непосредственно связана с характером концентрационной зависимости структуры растворов, из которых осуществляется адсорбция (разбавленных, умеренно разбавленных и концентрированных), поскольку каждой концентрации раствора соответствует своя, присущая только этой концентрации, конформация макромолекул, степень взаимопроникновения, агрегация полимерных клубков как в объеме, так и на поверхности адсорбента [1, 2]. Так, в области разбавленных растворов полимерная цепь ведет себя как статистический клубок. При адсорбции из таких растворов происходит изменение его конформации: часть сегментов непосредственно связывается с поверхностью, а оставшиеся сегменты вытягиваются в растворе в виде петель и хвостов. При адсорбции из умеренно концентрированных растворов, в отличие от адсорбции из разбавленных растворов, наблюдается инверсия влияния термодинамического качества растворителя на адсорбцию. В основном в умеренно концентрированных растворах адсорбция происходит предпочтительно в “хорошем” растворителе [3, 4].

В концентрированных растворах (в зависимости от природы растворителя, молекулярной массы полимера, температуры) взаимодействие

агрегатов молекул приводит к образованию плотно упакованных клубков размером от 50 до 200 нм с продолжительным временем жизни. Эти вновь образовавшиеся клубки (кластеры, домены, рои) преимущественно адсорбируются на поверхности твердого тела, особенно в первый промежуток времени, до наступления равновесия, на что требуется несколько суток. Этим и объясняются переходы агрегатов на поверхность, что приводит к большим величинам адсорбции, инверсии влияния природы растворителя и наличие максимумов на изотерме адсорбции [2].

В случае тройных растворов селективность адсорбции из-за разного сродства полимерных компонентов к поверхности и термодинамика взаимодействий полимер—растворитель и полимер—полимер влияют не только на структуру адсорбционных и граничных слоев, но и на процессы фазового разделения: положение и форму фазовых диаграмм, динамику фазового разделения в наполненных смесях полимеров, полученных из таких растворов [5–7]. Поэтому исследование процессов адсорбции как из бинарных, так и из тройных растворов, особенно из умеренно концентрированных и концентрированных, представляет интерес как с теоретической, так и практической точек зрения с целью установления корреляции между характером взаимодействия макромолекул с твердой поверхностью и структурой адсорбционных слоев, а, следовательно, и с фазовым поведением, структурой и свойствами наполненных полимеров.

© Т.Т.Тодосийчук, В.Н.Чорная, 2014

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В работе [2] были получены концентрационные зависимости доли связанных сегментов ( $P$ ) ПБМА и ПС при адсорбции из бинарных и тройных растворов и по величинам адсорбции рассчитаны толщины адсорбционных слоев ( $\delta$ ), а в статье [8] представлены результаты исследования их структуры методом АСМ. По полученным данным по  $P$  и  $\delta$  нами были построены их концентрационные зависимости в полулогарифмических координатах (рис. 1–3). Из рис. 1, *a, б* видно, что для ПБМА и ПС на зависимостях  $\lg P = f(C)$  как для бинарных, так и тройных растворов наблюдается несколько изломов. Концентрации раство-

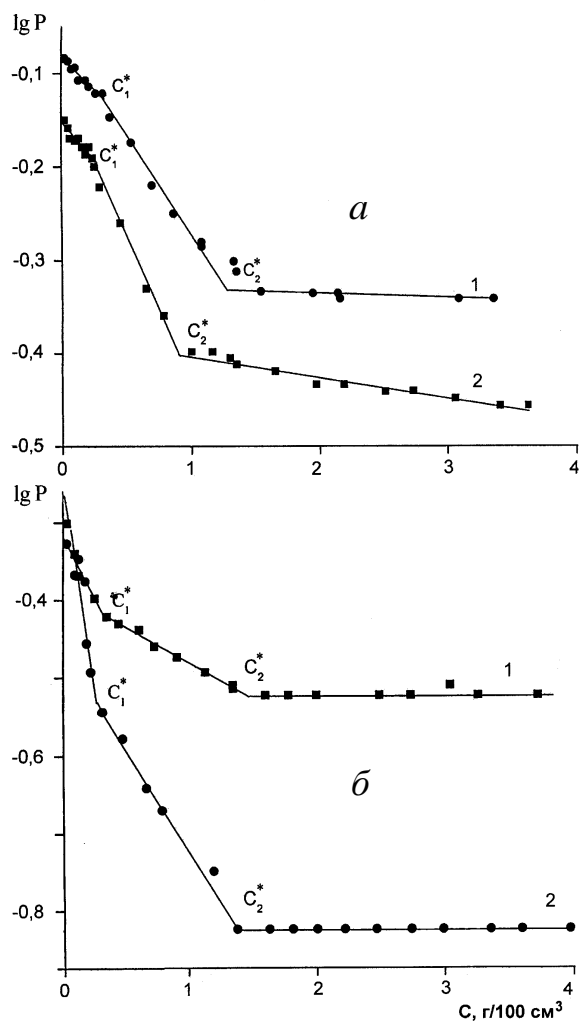


Рис. 1. Зависимость доли связанных сегментов ПБМА (*a*) и ПС (*б*) от концентрации при адсорбции из бинарных (1) и тройных (2) растворов.

**Критические концентрации ПБМА и ПС, рассчитанные по зависимостям  $\lg P = f(C)$  и  $\lg \delta = f(C)$ , при адсорбции полимеров из бинарных и тройных растворов ( $\text{г}/100\text{см}^3$ )**

$C_{\text{крит}}$	ПБМА		ПС	
	Бинарные	Тройные	Бинарные	Тройные
$\lg P = f(C)$				
$C_1^*$	0.30	0.25	0.25	0.25
$C_2^*$	1.30	0.90	1.40	1.40
$\lg \delta = f(C)$				
$C_1^*$	0.20		0.50	
$C_2^*$	1.07		1.13	

ров, соответствующие точкам этих изломов, приведены в таблице.

Концентрации растворов в точках первых изломов,  $C_1^*$ , практически близки для обоих полимеров, как для бинарных, так и тройных растворов. Концентрации в точках вторых изломов,  $C_2^*$  хорошо коррелируют с величинами критических концентраций  $C^*$ , рассчитанных в работе [9] из данных характеристической вязкости этих растворов: для ПБМА —  $C^* = 0.95$ , для ПС —  $C^* = 1.12$  и для смеси ПБМА с ПС состава 1:1 —  $C_{\text{см}}^* = 1.03 - 1.05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ . Данные для тройных растворов еще раз подтверждают правомерность использования для расчета  $C^*$  тройных растворов правила аддитивности величин  $[\eta]$  для бинарных растворов. Расхождение результатов расчета, в частности, для бинарных растворов можно, вероятно, приписать полидисперсности исследуемых полимеров (для обоих полимеров  $M_w/M_n = 2$ ). Характерно, что, как будет показано ниже, и на зависимостях  $\lg \delta = f(C)$  (рис. 2, *a, б*) для бинарных и тройных растворов также наблюдаются два излома при концентрациях, близких к рассчитанным из зависимостей  $\lg P = f(C)$ . Такой характер зависимости  $\lg P = f(C)$  обусловлен особенностями структуры растворов в разных концентрационных областях [1]. Так, в разбавленных бинарных растворах ( $[\eta]C < 1$ ) адсорбируются индивидуальные макромолекулы. При увеличении концентрации раствора (до  $1 < [\eta]C < 10$ ) размеры макромолекулярных клубков уменьшаются и при некотором значении  $C$  начинается их перекрывание с образованием агрегатов (так называемая “критическая” концентрация перехода к умеренно концентрированному раствору  $C^*$ ) и, наконец, к кон-

центрированному раствору, где макромолекулы принимают невозмущенные размеры [10].

Интересным для обеих систем является наличие изломов на зависимости  $\lg P = f(C)$  в области низких концентраций, особенно четко проявляющееся для ПС (рис. 1, б). Такие же изломы на концентрационной зависимости доли связанных сегментов наблюдаются и для тройных растворов, а также на концентрационной зависимости толщины адсорбционного слоя  $\delta$  для бинарных растворов (рис. 2). Возможно, что в таком концентрационном диапазоне это обусловлено переходом на поверхность адсорбента макромолекул преимущественно в развернутых конформациях, при дальнейшем увеличении концентрации образуются “петли” и “хвосты”, что более четко выражено для растворов ПС из-за худшего сродства его макромолекул к поверхности адсорбента.

Известно [1, 4], что тройные растворы отличаются от бинарных тем, что один из компонентов (полимер-гость) находится в растворе второго полимера (полимера-хозяина), то есть раствор второго компонента является так называемым “полимерным” растворителем для первого, и наоборот. Поэтому в данном случае, кроме влияния второго компонента на изменение конформации, размера макромолекул первого компонента и на параметры адсорбции, необходимо учитывать влияние взаимодействия полимер—полимер в растворе и асимметрию их взаимодействия с твердой поверхностью (селективность адсорбции).

В работе [11] автор расширил скейлинг-анализ, включив фактор влияния термодинамического взаимодействия между двумя типами полимеров, и предсказал, что при равенстве степеней полимеризации компонентов  $p$  (для исследуемых полимеров  $p=1900$  для ПБМА и  $2100$  для ПС) при  $C_n/C_n^* > 1$  и  $\chi_{23}(C_n/C_n^*)^{-5/8}$ , где  $C^*$  — концентрация кроссовера, радиус инерции клубка  $(R^2)^{1/2}$  полимера-гостя в зависимости от концентрации полимера-хозяина изменяется в степени  $-1/3$ . Экспериментально это установлено ранее в работе [12], где было показано, что изменение размеров полимерного клубка в зависимости от концентрации второго компонента в таких растворах действительно описывается соотношением:

$$(R^2)^{1/2} = KC^{-1/3} \quad (1)$$

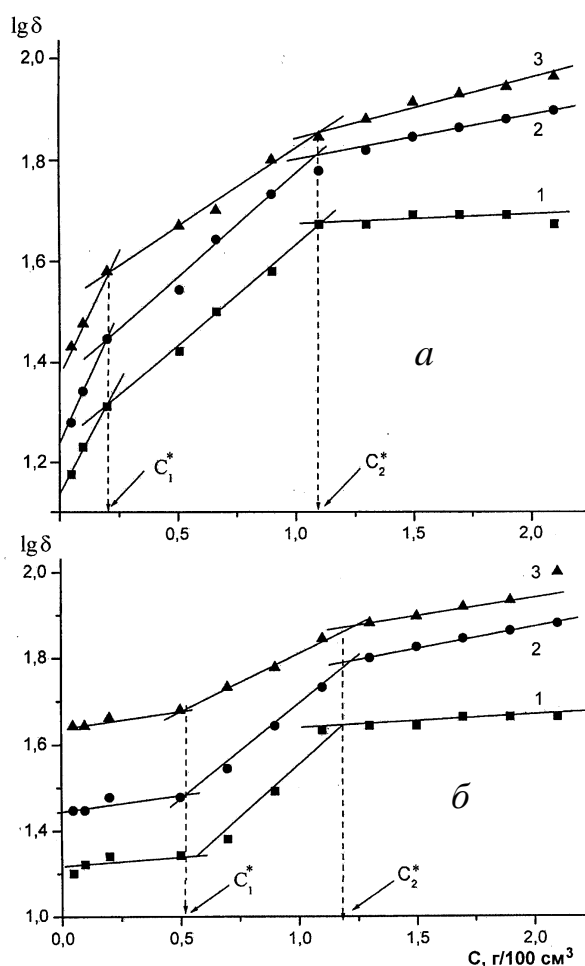


Рис. 2. Зависимость толщины адсорбционных слоев ПБМА (а) и ПС (б), полученных из бинарных растворов при 10 (1), 25 (2), 60 °С (3), от концентрации исходных растворов.

В этой же работе также обнаружена область концентрации полимера-хозяина, где размеры клубков не изменяются. Кроме того, было показано [13–16], что в разбавленных растворах параметр термодинамического взаимодействия между компонентами  $\chi_{23}$  до концентрации кроссовера  $C^*$  не изменяется и лишь затем начинает увеличиваться, что сказывается на структуре раствора и, следовательно, на характере адсорбции.

Из рис. 1 видно, что для растворов смесей наблюдаются аналогичные изломы на зависимостях  $\lg P = f(C)$ , причем концентрации в точках излома близки к таковым для бинарных растворов (таблица), то есть сопоставимы с критическими концентрациями кроссовера  $C_{см}^*$ . Это

еще раз подтверждает концепцию "усредненной" критической концентрации кроссовера для тройных растворов [17]. Следовательно, до концентрации кроссовера на характер адсорбции из тройных растворов влияет только изменение размеров макромолекул как результат изменения термодинамического качества растворителя для каждого компонента, а не взаимодействие полимер — полимер.

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе представлены зависимости толщин адсорбционных слоев  $\delta$  от концентрации бинарных растворов ПБМА и ПС, рассчитанные из данных по адсорбции при трех температурах. Видно, что и на зависимостях  $\lg \delta = f(C)$  наблюдается несколько изломов, как и на кривых  $\lg P = f(C)$  (рис. 1). При этом концентрации растворов в точках изломов мало отличаются от концентраций, определенных из зависимостей  $\lg P = f(C)$  (таблица). Однако характер зависимостей  $\lg \delta = f(C)$  для ПБМА и ПС несколько различен, в частности, для слоев, полученных при адсорбции из разбавленных растворов. Так, на первом участке с увеличением концентрации толщина слоя ПБМА возрастает, ПС практически не изменяется. При этом концентрационная зависимость доли связанных с поверхностью адсорбента сегментов ПС в этой области концентраций ПС уменьшается в 2 раза больше, чем для ПБМА:  $d \lg P / dC = 0.33$  для ПС, для ПБМА — 0.14. В то же время на втором участке (до  $C^*$ ) в 2 раза больше уменьшается доля связанных сегментов ПБМА по сравнению с ПС ( $d \lg P / dC = 0.22$  для ПБМА и 0.10 для ПС). Увеличение толщины слоя ПБМА можно объяснить тем, что из-за высокого сродства этого полимера к поверхности в случае разбавленных растворов (до  $C^*$ ) величина адсорбции резко увеличивается, а для концентрированных растворов (выше  $C^*$ ) наблюдается "псевдонасыщение" [3, 4]. При этом толщина слоя достигает 2–5 монослоев.

Эти результаты в некоторой степени коррелируют с оценкой концентрационных зависимостей фрактальных размерностей пленок, полученных из бинарных растворов ПС и ПБМА в  $CCl_4$  и определенных методом АСМ [8]. Так, в работе [8] нами было показано, что пленки, сформированные из разбавленных растворов ПС, имеют фрактальную размерность 2.85, которая умень-

шается с увеличением концентрации и достигает значения 2.04 для концентраций выше критических. Пленки ПБМА, сформированные при таких же концентрациях, характеризуются более низкой величиной фрактальной размерности (2.17), которая увеличивается с ростом концентрации до 2.6. Это может быть связано не только с тем, что ПБМА имеет большее сродство к поверхности адсорбента по сравнению с ПС, но и с тем, что  $CCl_4$  является лучшим растворителем для ПБМА, чем для ПС. Действительно, рассчитанные по уравнению Хаггинса [18]

$$\chi_{12} = 0.34 + (V_1/RT)(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — соответственно параметры растворимости растворителя и полимера;  $V_1$  — молярный объем растворителя; параметры термодинамического взаимодействия полимер — растворитель  $\chi_{12}$  для ПБМА и ПС несколько отличаются (0.34 и 0.41 соответственно).

Следовательно, клубки ПБМА из разбавленных растворов адсорбируются на поверхности адсорбента в более развернутых конформациях, в то время как цепи ПС — в виде петель и хвостов. Отсюда и большие фрактальные размеры (шероховатость) пленок ПС по сравнению с таковыми для ПБМА. С увеличением концентрации происходит сжатие клубков ПС и переход их на поверхность адсорбента в более компактном виде, что приводит к незначительному уменьшению доли связанных сегментов ( $d \lg P / dC = 0.10$ ) и фрактальной размерности адсорбционного слоя. Для ПБМА при увеличении концентрации раствора появляются петли и хвосты, в результате чего более резко уменьшается доля связанных сегментов ( $d \lg P / dC = 0.22$ ), приводя к увеличению фрактальных размеров. Характерно, что зависимости толщин адсорбционных слоев для ПБМА и ПС изменяются симбатно как с изменением температуры, так и концентрации растворов, при которых проводилась адсорбция.

На зависимости  $\lg \delta = f(C)$  для адсорбционных слоев, образующихся при адсорбции из тройных растворов, представленной на рис. 3, наблюдается один излом (максимум) при критической концентрации смеси  $C_{см}^*$ , которая практически не отличается от критических концентраций для бинарных растворов ПБМА и ПС (таблица).

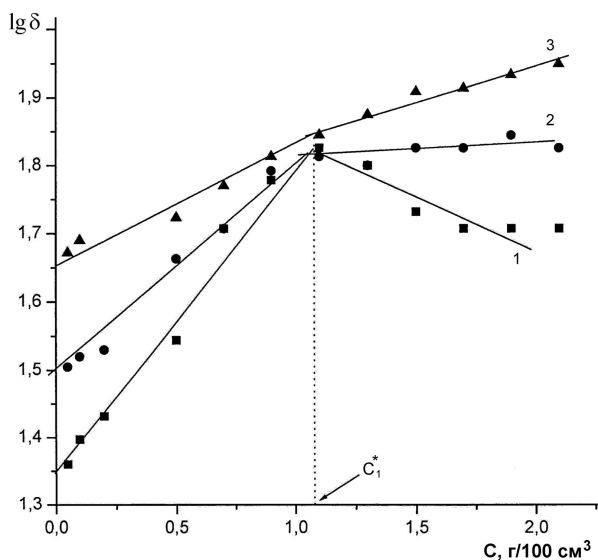


Рис. 3. Зависимость толщины адсорбционных слоев, полученных из растворов смесей ПБМА—ПС при 10 (1), 25 (2), 60 °С (3), от концентрации.

Следует отметить, что величины адсорбционных слоев, полученных из тройных растворов в точках максимумов, практически одинаковы для всех трех температур, при которых проводилась адсорбция. При этом зависимость  $\lg \delta = f(C)$  для адсорбционных слоёв, полученных при адсорбции из тройных растворов при температуре 10 °С, имеет резкий максимум при критической концентрации. С ростом температуры максимум на зависимости  $\lg \delta = f(C)$  уменьшается.

При оценке методом АСМ [8] толщины и структура пленок, полученных при адсорбции как из бинарных, так и тройных растворов ПБМА и ПС при концентрациях меньших и больших критических, отмечается различный характер их структурной организации. Для пленок из бинарных растворов наблюдается структурная неоднородность с малой шероховатостью поверхности, типичная для аморфных полимеров [19]. Пленки, сформированные при адсорбции из тройных растворов при концентрациях, меньших и больших критических, характеризуются взаимосвязанной периодической наноструктурой. При этом толщина этих пленок больше, чем из бинарных растворов, поскольку, как и следовало ожидать, домены обогащены ПБМА [6]. Учитывая тот факт, что при близких значениях молекулярных масс этих полимеров их фазовая ди-

аграмма с верхней критической температурой смешения должна быть практически симметричной, из-за преимущественной адсорбции ПБМА состав адсорбционного слоя отвечает точке на фазовой диаграмме, ветвь которой смещена в область большей концентрации ПБМА.

При подготовке образцов испарением растворителя из-за несовместимости полимеров происходит фазовое разделение образованного смешанного адсорбционного слоя. Поэтому в процессе приготовления пленок для исследования методом АСМ путем их высушивания в зависимости от скорости этого процесса мы входим практически в область неустойчивых состояний, где наблюдается фазовое разделение по спинодальному механизму с образованием сонепрерывных периодических наноразмерных структур, размер которых зависит от скорости испарения растворителя и толщины пленки, а, следовательно, и скорости фазового разделения [7, 9]. Так как это осуществляется в достаточно тонких пленках и в адсорбционных слоях, фазовое разделение является очень медленным процессом [7], при этом состав разделившихся фаз обогащается ПБМА. Собственно эти спинодальные структуры, их составы и наблюдаются методом АСМ.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, предложенный в настоящей работе способ определения двух критических концентраций ( $C^*_1$  — начало перекрытия полимерных цепей и  $C^*_2$  — клубки достигают  $\theta$ -размеров), определяющих пределы (нижний и верхний) умеренно концентрированных растворов, позволяет сформулировать особенности самоорганизации полимерных цепей в растворе и конформаций адсорбированных макромолекул. Представленные адсорбционные результаты (доля связанных сегментов, толщины адсорбционных слоев) в широком концентрационном интервале, как из бинарных, так и тройных растворов устанавливают взаимосвязь между механизмом взаимодействия макромолекул с твердой поверхностью и структурой адсорбционных слоев, а также с фазовым поведением и свойствами наполненных полимеров.

Установленная корреляция адсорбционных характеристик с оценкой концентрационной зависимости фрактальных размерностей пленок, полученных методом АСМ, свидетельствует об образовании смешанных наноразмерных ( $\cong 100$  нм) адсорбционных слоев. В этом аспекте адсор-

бция из полимерных растворов представляет интерес с точки зрения возможности точного регулирования толщины и структуры адсорбционных слоев.

Выражаем благодарность доктору химических наук А.Е.Нестерову за помощь при обсуждении экспериментальных результатов и написании статьи.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено адсорбцію з бінарних полімер—розчинник та трійних полімер1—полімер2—розчинник систем у широкому концентраційному інтервалі: розведені, помірно розведені, концентровані розчини. З концентраційної залежності частки зв'язаних сегментів і товщини адсорбційних шарів визначено дві критичні концентрації:  $C^*_1$  — початок перекривання полімерних клубків та  $C^*_2$  — клубки досягають  $\theta$ -розмірів. Встановлено кореляцію адсорбційних результатів із оцінкою концентраційної залежності фрактальних розмірностей плівок, отриманих методом АСМ.

**SUMMARY.** Adsorption from the binary polymer—solvent and ternary polymer1—polymer2—solvent systems in a wide concentration interval: dilute, semidilute, and concentrated solutions has been studied. From the concentration dependences of bound segment fractions and adsorption layers thicknesses the two critical concentrations were determined:  $C^*_1$  corresponds to the beginning of polymer coil overlapping and  $C^*_2$  corresponds to the  $\theta$ -size of macromolecular globules. Correlation was established between the adsorption results and the estimation of concentration dependence of the films fractal dimensions, which was determined by ASM.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* // Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. -Киев: Наук. думка, 2012. -С.187—213.
2. *Lipatov Y.S.* Colloid Chemistry of Polymers. -Amsterdam: Elsevier, 1988.
3. *Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B.* // Adv. Colloid Interface Sci. -1986. -**24**, № 1. -P. 143—239.
4. *Флур Г., Ликлема Я.* // Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под. ред. Г.Парфита, К.Рочестера. -М.: Мир, 1986. -С. 182—260.
5. *Nesterov A.E., Horichko V.V., Lipatov Y.S., Gritsenko O.T.* // Ukr. Polym. J. -1992. -**1**, № 2. -P. 132—145.
6. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D. et al.* // Eur. Polym. J. -1986. -**22**, № 1. -P. 83—87.
7. *Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д.* // Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. -Киев: Наук. думка, 2012. -С. 83—106.
8. *Лунатов Ю.С., Близняк В.Н., Тодосийчук Т.Т. и др.* // Коллоид. журн. -2006. -**68**, № 5. -С. 623—630.
9. *Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N.* Polymer Interfaces and Emulsions / Ed. K.Esumi. -New York; Basel:Marcel Dekker, 1999. -P. 429—465.
10. *Cornet C.F.* // Polymer. -1965. -**6**, № 7. -P. 373—384.
11. *Nose T.* // J. Physique. -1986. -**47**, № 2. -P. 517—525.
12. *Эскин В.Е., Нестеров А.Е.* // Коллоид. журн. -1966. -**28**, № 7. -С. 904—909.
13. *Fukuda T., Nagata M., Infgaki H.* // Macromolecules. -1984. -**17**, № 2. -P. 548—553.
14. *Ould-Kaddour L., Strazielle C.* // Polymer. -1987. -**28**, № 2. -P. 459—461.
15. *Ould-Kaddour L., Strazielle C.* New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers / Ed. H.Lee. -Canada: Plenum, 1989. -P. 299—302.
16. *Ould-Kaddour L., Strazielle C.* // Polymer. -1992. -**33**, № 3. -P. 899—909.
17. *Лунатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* // Успехи химии. -1995. -**64**. -С. 497—504.
18. *Huggins M.L.* Physical chemistry of polymers. -New York: Interscience, 1968.
19. *Goldbeck-Wood G., Bliznyuk V.N., Burlakov V.* // Macromolecules. -2002. -**35**, № 14. -P. 5283—5298.

Поступила 14.05.2014