

УДК 661.185.1:541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Ю. С. ЛИПАТОВ, Л. М. СЕРГЕЕВА,
Т. Т. ТОДОСИЙЧУК, Т. С. ХРАМОВА

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АДсорбЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

Работы, посвященные исследованию структуры адсорбционных слоев полимеров, в частности, определению доли сегментов адсорбированных макромолекул, связанных непосредственно с поверхностью адсорбента, выполнены только для разбавленных растворов полимеров (1-3). При рассмотрении структуры адсорбированных слоев полимеров, сформированных из концентрированных растворов, нужно учитывать, что эти слои образованы агрегатами молекул, которые при адсорбции переходят на поверхность (4-6).

В данной работе впервые проведено определение доли связанных сегментов в адсорбционных слоях, сформированных из концентрированных растворов с целью сопоставить эти результаты с данными по изотермам адсорбции. Объектами исследования были поликарбонат (ПК) мол. веса 130 000 и олигоэтиленгликольадипинат (ОЭГА) мол. веса 2000. В качестве адсорбента использовали аэросил с удельной поверхностью 175 м²/г, растворителями служили дихлорэтан и толуол. Адсорбцию изучали в статических условиях, определение доли связанных сегментов проводили по методике, описанной в (3). В работе (4) нами было показано, что при адсорбции ОЭГА на твердую поверхность переходят агрегаты молекул, в результате чего в растворах его непосредственно после адсорбции агрегаты не обнаруживаются. При адсорбции ПК из растворов в дихлорэтано на аэросил также переходят агрегаты молекул, существующие в растворе.

Т а б л и ц а 4
Структурообразование в системе
поликарбонат — дихлорэтан — аэросил при 20° С

C, г/100 мл	До адсорбции		После адсорбции	
	\bar{r}_w , мкм	$N \cdot 10^{-10}$, см ⁻³	\bar{r}_w , мкм	$N \cdot 10^{-4}$, см ⁻³
0,50	0,050	2,3	0,060	1,43
1,00	0,060	2,3	0,060	1,36
2,00	0,070	0,48	0,060	1,41
3,00	0,080	0,54	0,060	1,27
4,00	0,080	0,97	0,070	1,04

Это было показано нами при исследовании растворов ПК до и после адсорбции методом спектра мутности. Результаты представлены в табл. 4, из которой видно, что размер агрегатов ПК в растворах после адсорбции изменяется незначительно, но количество их очень сильно уменьшается. Следовательно, в этом случае так же, как и в растворах ОЭГА, при адсорбции с поверхностью связываются агрегаты молекул.

Рассмотрим данные по зависимости величин адсорбции и доли связанных сегментов p от концентрации растворов в исследованных системах. Результаты представлены на рис. 1. Как видно, изотермы адсорбции для ПК и ОЭГА (из растворов в дихлорэтано) представляют собой кривые с

максимумом. Подобные изотермы были получены нами ранее для ряда систем (^{7, 8}), а также известны по литературным данным (⁹⁻¹¹). Экстремальный ход адсорбции в зависимости от концентрации мы связываем с начинающимся структурированием в растворе, вследствие усиления взаимодействия между агрегатами при возрастании их количества, приводящем к некоторому уменьшению адсорбции при достижении определенной концентрации (¹²); в системе ПК — дихлорэтан — аэросил величина этой концентрации равна 1,00 г / 100 мл, в системе ОЭГА — дихлорэтан — аэросил — 2,30 г / 100 мл.

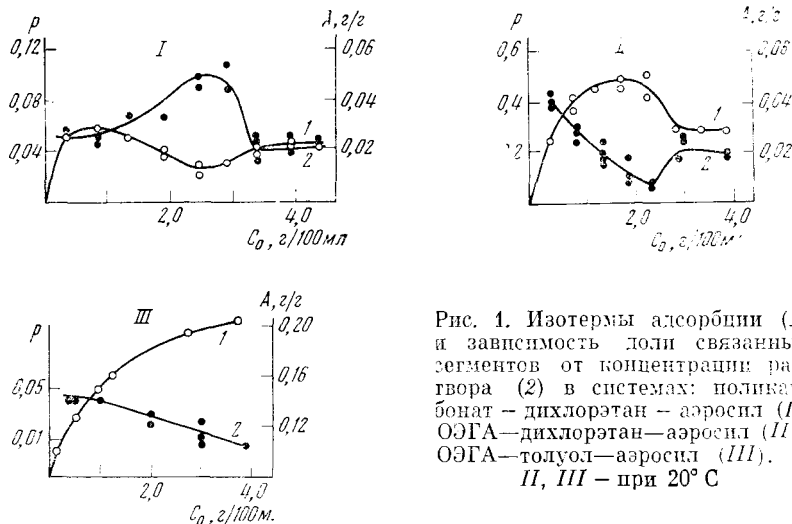


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) и зависимость доли связанных сегментов от концентрации раствора (2) в системах: поликарбонат — дихлорэтан — аэросил (I), ОЭГА — дихлорэтан — аэросил (II), ОЭГА — толуол — аэросил (III). I, II, III — при 20° С

При анализе результатов определения доли связанных сегментов (см. рис. 1) обращают на себя внимание действительно небольшие величины p для исследованного полимера: в системе ПК — дихлорэтан — аэросил p равна 0,04—0,08, в то время как для большинства полимеров при адсорбции из разбавленных растворов значения p достигают 0,4—0,5, т. е. почти на порядок выше (⁴). Это подтверждает наше предположение о том, что при адсорбции агрегатов на поверхности только небольшая доля сегментов молекул, входящих в агрегаты, непосредственно связывается с адсорбентом.

Из рис. 1 также видно, что зависимость p от концентрации раствора полимера или олигомера антибатна зависимости величины адсорбции от концентрации. В результате на кривой p — C наблюдаются максимумы в тех областях, где на изотермах адсорбции существуют минимумы, т. е. чем меньше адсорбция, тем больше доля связанных сегментов. Из литературных данных известно (^{1, 2}), что при адсорбции из разбавленных растворов p уменьшается с возрастанием степени покрытия поверхности, что объясняется изменением конформации адсорбированных цепей с ростом концентрации раствора, из которого формировался адсорбционный слой. Можно предположить, что в исследованном нами случае, когда адсорбционный слой состоит из агрегатов молекул, возможно изменение формы агрегатов в слоях, сформированных из растворов различных концентраций, а именно: при возрастании величины адсорбции, а следовательно, и степени покрытия поверхности агрегаты деформируются и как бы вытягиваются в раствор над адсорбентом, в результате чего степень их связывания с поверхностью, характеризуемая величиной p , уменьшается, а толщина слоя возрастает; при меньшей же величине адсорбции и, следовательно, меньшей степени покрытия поверхности агрегаты как бы «растекаются» по поверхности адсорбента, что приводит к резкому возрастанию величины p . Такое резкое увеличение p наблюдается, например, в области концентраций 2,00—3,00 г / 100 мл для системы ПК — дихлорэтан — аэросил. Для системы ОЭГА — дихлор-

этап — аэросил (см. рис. 1, II) наблюдается такая же картина: в области концентраций 1,00—2,500 г/100 мл, где происходит значительное возрастание адсорбции, значение p резко уменьшается.

Для системы ОЭГА — толуол — аэросил (см. рис. 1III), в которой изотерма не достигает насыщения и происходит монотонное возрастание величины адсорбции с ростом концентрации, доля связанных сегментов все время уменьшается в области исследованных концентраций растворов.

Таким образом, в отличие от разбавленных растворов, при адсорбции из которых величина p всегда монотонно уменьшается с возрастанием концентрации раствора, при адсорбции из концентрированных растворов, как видно из представленных данных, величина p может изменяться так же немонотонно с ростом концентрации раствора, как и величина адсорбции.

Известно, что свойства адсорбционных слоев могут зависеть от термодинамического качества растворителя, из раствора в котором проводилась адсорбция. Для исследованного нами полимера — поликарбоната — мы не смогли, к сожалению, подобрать пару растворителей, которые бы заметно отличались по термодинамическому качеству и удовлетворяли методическим требованиям. Поэтому мы рассматриваем влияние качества растворителя на свойства адсорбционного слоя на системе олигомер — ОЭГА — аэросил. Результаты, представленные на рис. 1II, III, показывают, что для олигомера качество растворителя, из которого формируется адсорбционный слой, отражается на его свойствах. Для ОЭГА толуол — растворитель худший по термодинамическим качествам, чем дихлорэтан⁽³⁾. Размеры агрегатов в плохом растворителе для ОЭГА, как ранее было установлено⁽⁴⁾, больше, чем в хорошем. Переход больших агрегатов на поверхность, способствуя возрастанию величины адсорбции ОЭГА, как видно из рис. 1II, приводит к тому, что степень связывания их с поверхностью значительно меньше (меньше величины p), чем степень связывания меньших агрегатов, о чем свидетельствует сравнение данных, приведенных на рис. 1II и III.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что переход на твердую поверхность агрегатов молекул, происходящий при адсорбции из концентрированных растворов полимеров и олигомеров, приводит к образованию адсорбционных слоев, в которых доля связанных сегментов молекул, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, невелика, а это заведомо обуславливает непрочную их связь с поверхностью. При этом степень связывания агрегатов молекул полимеров и олигомеров с поверхностью зависит не только от степени покрытия поверхности, но и от структуры раствора, определяемой концентрацией раствора и качеством растворителя, из которого формируется адсорбционный слой.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
7 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Thies, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, v. 7, 880 (1966). ² A. B. Киселев, В. И. Лыгин и др., Колл. журн., т. 30, 386 (1968). ³ V. Fontana, J. Thomas, J. Phys. Chem., v. 65, 480 (1961). ⁴ Ю. С. Лунатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., т. Б14, 424 (1972). ⁵ Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева, Ю. С. Лунатов, Сборн. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, Киев, 1972. ⁶ Ю. С. Лунатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева, Доп. АН УССР, № 5, 333 (1971). ⁷ Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук и др., В сборн. Макромолекулы на границе раздела фаз, Киев, 1971. ⁸ Н. А. Чеснокова, Т. Т. Тодосийчук и др., В сборн. Гетерогенные полимерные системы, Киев, 1972. ⁹ П. И. Ермилов, Лакокрасочн. матер. и их применен., № 1, 18 (1969). ¹⁰ E. Porowska, Z. Hippe, Roczn. Chem., v. 44, 635 (1970). ¹¹ V. T. Grawl, M. A. Malai, Disc. Farad. Soc., v. 42, 301 (1966). ¹² Ю. С. Лунатов, Л. М. Сергеева, Колл. журн. 27, 217 (1965).